Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. v. FICKER
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE · A. KUHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL · H. REIN

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

39. JAHRGANG **HEFT 10 (ZWEITES MAIHEFT)** **1952**

INHALT:

AUFSÄTZE. Seite

Zum Tode Otto Meyerhofs. Von H. H. Weber 217

Reflex und Verhaltensweise, Reflexempfindung und Gefühl. Von U. Ebbecke 218

BERICHTE.

Zur Physik der Kristallphosphore. Von F. Stöckmann . . . 226

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein in bezug auf die Röntgeneinheit wellenlängenunabhängiges Zählrohr. Von R. Glocker, G. Frohnmeyer, R. Berthold und A. Trost 233

Synthese des Garnierites. Von W. Noll und H. Kircher . 233

Die Struktur der hexagonalen Thioharnstoff-Einschlußverbindungen. Von C. Hermann und H.-U. Lenné 234

Einfluß von Vitamin B_6 (Pyridoxin) und Pyridoxalphosphat auf die Dopadecarboxylase tierischer Organe. Von P. Holtz, F. Bachmann und Ch. Carsten 235

Seite

Über die entgiftende Wirkung von höhermolekularen ungesättigten Fettsäuren auf Tetanustoxin. 1. Mitteilung. Von K. L. Zirm, E. Kupka und M. Sedlnitzky 235

Untersuchungen über Antibiotica aus höheren Pflanzen. VI. Mitteilung: Gasförmige Hemmstoffe aus *Tropaeolum maius* und ihr Verhalten im menschlichen Körper bei Aufnahme von Tropaeolum-Salat per os. Von A. G. Winter und L. Willeke 236

Zur Direktwirkung von Hypophysenhormonen. Von R. Braun 237

Beeinflussung des Carotingehaltes der Pflanzen durch Mineraldüngung. Vorläufige Mitteilung. Von K. Scharrer und R. Bürke 238

Die asymbiontische Stickstoffbindung durch Rhizobium leguminosarum (Pisum) auf Blutnährböden. Von W. Heumann 239

Beweise für die Conway-Theorie der Muskelpermeabilität. Von H. Küsel und H. Netter 239

Zur Theorie der *K*-Schwelle und zur Ionen-Aktivität im Zellinnern. Von G. Lukowsky und H. Netter 240

Soeben erschien:

Die Physik der Hochpolymeren

Herausgegeben von **H. A. Stuart,** früher o. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Dresden, z. Z. Hannover.

Erster Band: **Die Struktur des freien Moleküls.** Allgemeine physikalische Methoden zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und ihre wichtigsten Ergebnisse.
Von Professor **H. A. Stuart,** Hannover. Mit 189 Abbildungen. XXI, 609 Seiten. 1952. Ganzleinen DM 69.—

Inhaltsübersicht: Zusammenstellung der am häufigsten benutzten Formelzeichen. — Einleitung. — **I. Valenz- und Molekularkräfte:** Hauptvalenzkräfte. Allgemeine molekulare Kräfte. — **II. Größe und Form der Moleküle.** — **III. Das Kerngerüst der Moleküle:** Bestimmung von Kernabständen mit Hilfe von Röntgen- und Elektroneninterferenzen. Spektroskopische Bestimmung von Trägheitsmomenten und Kernabständen. Ergebnisse. — **IV. Die innere Beweglichkeit der Moleküle und deren statistische Form:** Innermolekulares Potential, Drehbarkeit und ausgezeichnete Strukturen. Die statistische Form von Fadenmolekülen. — **V. Dielektrizitätskonstante, elektrisches Moment und Molekülstruktur:** Allgemeiner Teil. Elektrisches Moment und Molekülstruktur. — **VI. Lichtzerstreuung, Polarisierbarkeit und Molekülstruktur:** Lichtzerstreuung an kleinen Molekülen im Gaszustande. Lichtzerstreuung an Molekülen in Lösung. — **VII. Elektrische Doppelbrechung, optische Anisotropie und Molekülstruktur.** — **VIII. Eigenschwingungen des Kerngerüstes:** Allgemeiner Teil. Eigenschwingungen und Molekülstruktur. — **IX. Lichtabsorption und Konstitution.** Von G. Scheibe und R. Fauss. — Namen- und Sachverzeichnis.

Dieser erste Band ist in sich abgeschlossen und stellt gleichzeitig eine die Makromoleküle mit einbeziehende Neuauflage der 1934 von dem gleichen Verfasser veröffentlichten, längst vergriffenen „Molekülstruktur" dar. Er behandelt die physikalischen Grundlagen und Methoden der Bestimmung von Größe und Form des hauptvalenzmäßig abgesättigten Moleküls.
Die weiteren Bände behandeln „Das Makromolekül in Lösung", „Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen" und die „Zusammenhänge zwischen Struktur und technologischen Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen".

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Vertriebs-Vertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London, W. C. 2

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind, und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Theaterplatz 10, Fernsprecher 3371.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen

Von Professor Dr. **P. Gombás**, Direktor des physikalischen Instituts der Universität für technische Wissenschaften in Budapest. Mit 59 Textabbildungen. VIII, 406 Seiten. 1949. DM 58.50; Ganzleinen DM 60.—

Aus den Besprechungen: ... In dem Buch werden quantenmechanische Kenntnisse nicht vorausgesetzt; die mathematischen Anforderungen sind gering. Im ersten Teil werden das Modell von Thomas und Fermi sowie seine Korrektionen und Erweiterungen behandelt, der zweite Teil geht auf die Anwendungen für Atome, Moleküle, Kristalle und Materie unter hohem Druck ein. Im Anhang werden Tabellen mit Lösungen der Thomas-Fermischen und der Thomas-Fermi-Diracschen Gleichung gegeben. Das Buch ist für den auf dem Gebiet der Atomphysik tätigen Physiker von Bedeutung als zusammenfassende Darstellung mit vollständigen Literaturangaben und ist wegen der klaren und verständlichen Darstellung auch zur Einführung in die statistische Theorie des Atoms geeignet.

„Zentralblatt für Mathematik"

SPRINGER-VERLAG / WIEN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Jahrgang 39 Heft 10 (Zweites Maiheft) 1952

Zum Tode Otto Meyerhofs.

Von H. H. Weber, Tübingen.

Am 6. Oktober 1951 starb in Philadelphia unerwartet Otto Meyerhof im Alter von 67 Jahren. Er war einer der größten Biochemiker und Biologen unseres Jahrhunderts; und unser Jahrhundert wird wahrscheinlich einmal — in der Geschichte der Naturwissenschaften — als das Jahrhundert der Physik und der Biologie bezeichnet werden.

Sein Leben war voll von Erfolgen, Ehrungen, Tragik — und endete in Weisheit.

Schon als Assistent am Kieler Physiologischen Institut erhielt er den Nobelpreis und zwar für 1922. 1924 wurde er Mitglied der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Bis 1929 war er in dem für ihn errichteten Institut in Berlin-Dahlem tätig; dann übernahm er bis 1938 die Physiologische Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung in Heidelberg. Die bedeutendste Ehrung dieser Zeit war die Mitgliedschaft der Royal Society, die Nichtengländer wohl noch seltener erhalten als den Nobelpreis. 1938 mußte er Deutschland verlassen und ging nach Paris an das Institut de Biologie Physico-Chimique. Infolge der Kriegsereignisse konnte er auch hier nicht bleiben. 1940 gelangte er über Spanien nach USA., wo er 1940 eine Gastprofessur in Philadelphia erhielt. 1949 wurde er Mitglied der National Academy of Sciences Washington D. C. Nach seinem Tod fanden Gedenkfeiern an der Columbia Universität in New York und an der Pennsylvania Universität in Philadelphia statt; eine internationale Gedenkfeier wird auf dem internationalen Kongreß der Biochemiker in Paris 1952 stattfinden. Seine Schüler sind heute Inhaber von Lehrstühlen, bisweilen auch von Forschungsstellen, in Benelux, Deutschland, England, Frankreich, Italien, Schweiz, Skandinavien und USA.

Meyerhof, dessen philosophische und psychologische Interessen in der Jugend überwogen, hat 1908 in der Psychiatrischen Klinik von Nissl in Heidelberg über ein psychopathologisches Thema doktoriert. Er war erkenntnistheoretisch ein Anhänger der Schule von Fries und Nelson und hat jahrelang philosophische und psychologische Arbeiten in den „Abhandlungen der Friesschen Schule" publiziert. Für die Physiologie wurde er durch seinen großen Freund Otto Warburg gewonnen. Infolgedessen begann auch er mit dem Studium der energieliefernden biologischen Elementarreaktionen und hat ihnen sein Interesse lebenslänglich bewahrt.

Doch schon bald fand er ein anderes fundamentales Forschungsgebiet auf, das seitdem seinen Stempel trägt und tragen wird: Die Frage nach der chemischen und energetischen Koppelung der einzelnen Reaktionen innerhalb einer biologischen Reaktionskette. Die neue Forschungsperiode begann 1913 mit dem Antritt der Assistentenstelle am Kieler Institut.

Schon 400 Jahre — seit Leonardos bekanntem und detailliertem Vergleich des Lebens mit einer Kerzenflamme — wußte die Menschheit eigentlich, daß das Leben materiell und energetisch ein „stationärer Zustand" sei. Aber erst durch Meyerhof wurde dieser Rahmen der Erkenntnis mit konkretem Inhalt erfüllt, geschah der Schritt von der „Betrachtung" zur Forschung: Denn Meyerhof zeigte, daß dieser stationäre Zustand lebender Systeme auf chemischen Kreisprozessen und vor allem auf einer chemischen und energetischen Koppelung dieser Auf- und Abbauzyklen beruht. Er hat dies Feld zuerst allein bearbeitet und war bis zuletzt der führende Geist auf diesem Gebiet der allgemeinen Biologie.

In Kiel entdeckte Meyerhof zunächst den Milchsäurezyklus als Schema der Kohlenhydratverwertung durch den Muskel: Energielieferung für die Arbeitsphase durch die Bildung von Milchsäure aus Kohlenhydrat und Resynthese des Kohlenhydrats mit Hilfe von Oxydationsenergie in der Erholungsphase. Falls auch die Oxydationsenergie durch Kohlenhydratverbrennung gewonnen wird, ergibt sich der berühmte Meyerhof-Quotient: Für einen Teil verbrannten Kohlenhydrats werden drei bis fünf Teile Kohlenhydrat aus Milchsäure resynthetisiert.

Es ergab sich für Meyerhof sofort durch thermodynamische Messungen und Überlegungen, daß der Kohlenhydrat-Milchsäurezyklus mit anderen noch unbekannten Zyklen gekoppelt ist, z.B. dem Ionisierungs-Entionisierungszyklus der Muskelproteine, dessen Wärmetönungen sehr bald das Hauptargument für die Zwitterionennatur der Eiweißkörper und Aminosäuren wurden.

Diese ersten Ergebnisse Meyerhofs über die Koppelung von Arbeits- und Erholungsstoffwechsel des Muskels drangen erst 1921 ins Ausland. Welchen außerordentlichen und sensationellen Eindruck sie dort sofort gemacht haben, geht aus dem ausgezeichneten Nachruf von D. M. Needham in der Nature hervor.

Dieser Eindruck vertiefte sich in den folgenden Jahren. Denn Meyerhof und seine Schüler zeigten durch Untersuchung von Hefe, Milchsäurebakterien, Leber, Gehirn, grünen Pflanzen (ferner Otto Warburg durch seine berühmten Studien an Tumoren und Embryonalgewebe), daß das Schema dieses Zyklus universale Bedeutung für die Kohlenhydratverwertung durch Lebewesen besitzt: In allen Geweben, die Kohlenhydratenergie sowohl anaerob wie aerob mobilisieren können, ist der anaerobe Abbau mit dem aeroben Wiederaufbau im Zahlenverhältnis des Meyerhof-Quotienten gekoppelt. In allen Geweben sind die Abbaustufen völlig identisch bis herab zur Brenztraubensäurestufe. Erst hier gabelt sich der Weg für die verschiedenen Gärungsformen (Milchsäuregärung, alkoholische Gärung usw.) einerseits und die Kohlenhydratoxydation andererseits. Mit dieser letzten Erkenntnis aber war gleichzeitig auch weitgehende Auskunft über den Weg des Wiederaufbaus gegeben. Denn alle die Teilreaktionen, die zwischen Kohlenhydrat und Brenztraubensäure liegen, sind grundsätzlich reversibel.

Wir kennen diese zahlreichen Teilreaktionen und ihre Energetik heute *erschöpfend* — im wesentlichen durch die Ergebnisse der Heidelberger Periode von

OTTO MEYERHOF und seinen Schülern (besonders K. LOHMANN und FR. LIPMANN). Die Analyse der einzelnen Abbauschritte war möglich durch die Verwendung mehr oder minder gereinigter Einzelenzyme aus Muskel und Hefe und von Giften, die für die einzelnen Abbauschritte und Fermente spezifisch sind. Die letzte Vollendung und Abrundung bekamen diese Forschungen durch Wechselwirkung mit den Laboratorien von O. WARBURG sowie von C. F. CORI und G. T. CORI, in denen die meisten beteiligten Einzelfermente kristallisiert werden konnten.

Über das Studium des Kohlenhydratzyklus aber hatte MEYERHOF die Suche nach den anderen Zyklen nicht aufgegeben, die aus energetischen Gründen bei seinem ersten Objekt, dem Muskel, neben dem Kohlenhydratzyklus gefordert werden mußten.

Etwa in dem Jahrzehnt von 1928 bis 1938 führte diese Suche zur Entdeckung des Zyklus der Guanidinphosphate und des Adenosintriphosphats (ATP). Eines der beiden Guanidinphosphate, das Phosphoarginin (MEYERHOF) und das ATP (LOHMANN), wurden in MEYERHOFs Laboratorium entdeckt. Für alle diese Substanzen aber — auch das Phosphokreatin — maßen MEYERHOF und seine Schüler die Energieänderungen bei der Dephosphorylierung und Umphosphorylierung und die damit verbundenen Änderungen der Pufferungskonstanten und fanden die Fermentsysteme, die solche Umphosphorylierungen katalysieren. Mit Hilfe dieser Unterlagen konnten dann die einzelnen Zyklen von Dephosphorylierung, Rephosphorylierung und Umphosphorylierung zeitlich und kausal richtig miteinander und mit dem Kohlenhydratzyklus verbunden werden. Damit aber erhält dieses System gekoppelter Zyklen gleichzeitig seinen biologischen Sinn: Die Kette beginnt mit einer Dephosphorylierung von ATP. Die hohe freie Energie dieser Reaktion ist für die mechanische Muskelarbeit verfügbar. In enger Koppelung mit diesem Vorgang wird ein bestimmter Betrag an Kohlenhydrat phosphoryliert. Das ATP wird anschließend durch Umphosphorylierung von den Guanidinphosphaten wiederhergestellt, während gleichzeitig das phosphorylierte Kohlenhydrat abgebaut wird. Die dabei frei werdende Energie verschiebt das an Kohlenhydrat gebundene Phosphat aus energiearmer in energiereiche Bindung; und dieser Energiereichtum der Phosphatbindung ermöglicht schließlich eine Rücktransphosphorylierung, durch die die Guanidinphosphate und ATP — je nach Bedarf — wieder aufgebaut werden. Gewisse Impulse und Anregungen bei der Ausarbeitung dieses Schemas ergaben sich aus Resultaten des späteren MEYERHOF-Schülers LUNDSGAARD sowie der Laboratorien von EMBDEN und PARNAS.

Auch dieses Koppelungsschema der einzelnen Stoffwechselzyklen erwies sich durch weitere Untersuchungen der Schule von MEYERHOF und anderer Schulen als mehr oder minder universales Schema des biologischen Stoff- und Energiewechsels: Offenbar wird die Energie der biologischen Arbeitsleistung sehr allgemein der ATP-Spaltung entnommen und ebenso allgemein energiereiches Phosphat für die ATP-Resynthese durch oxydativen oder anoxydativen Kohlenhydratabbau neu geschaffen. Von hier aus entwickelten sich — besonders durch MEYERHOFs Schüler LIPMANN — solche viel diskutierten Schlüsselbegriffe wie der Begriff der energiereichen Phosphatbindung.

Die unerhört fruchtbare Heidelberger Forschungsperiode endete mit erfolgreichen Versuchen, die im Reagenzglas gefundene Reihenfolge der Zyklen mit Hilfe charakteristischer Begleiteffekte auch im lebenden Muskel wiederzufinden: d.h. mit Hilfe der Änderungen des p_H (DUBUISSON), der Lichtabsorption (v. MURALT) und des Muskelvolumens.

Zu allen Zeiten aber prüfte MEYERHOF die energetische Seite seiner Muskelstudien mit Hilfe der thermoelektrischen und mechanischen Ergebnisse, die sein Freund A. V. HILL am arbeitenden Muskel in enger geistiger Zusammenarbeit mit ihm erhielt.

1938 mußte MEYERHOF das nationalsozialistische Deutschland verlassen. Er hat bis zu seinem Tode an der Durcharbeitung der gewaltigen Entwürfe seiner jungen und mittleren Jahre weiter gearbeitet; doch hat der Strom seiner originalen Ergebnisse aus gesundheitlichen und anderen Gründen nie wieder die Mächtigkeit erreicht wie in dem Vierteljahrhundert vorher.

Aber die Tatsache, daß er als Jude 1938 aus Deutschland fliehen mußte und schließlich in USA. eine neue Heimstätte fand, machte ihn auch in einem besonderen Sinne zu einem internationalen geistigen Zentrum: Viele Gelehrte vieler Nationen spürten die Würde und Weisheit seiner Persönlichkeit. Alle, die mit ihm zu tun hatten, konnten sich bei ihm Rat holen. Mit der Treffsicherheit des geborenen Forschers erkannte er überall die bedeutenden und zukunftsreichen Ansätze und setzte bis zu seinen letzten Tagen sein Ansehen für diese ein. — So ist er in mehr als einem Sinne nicht alt geworden.

Physiologisches Institut der Universität Tübingen.

Eingegangen am 11. März 1952.

Reflex und Verhaltensweise, Reflexempfindung und Gefühl.

Von U. EBBECKE*).

„Zwei Behandlungsarten sind zur Finsternis und Verspätung die traurigsten Werkzeuge; entweder man nähert und verknüpft himmelweit verschiedene Dinge in düsterer Phantasie und witziger Mystik, oder man vereinzelt das Zusammengehörende durch zersplitternden Unverstand, bemüht sich nahe verwandte Erscheinungen zu sondern, jeder ein Gesetz zu unterlegen, woraus sie zu erklären sein soll.“ *Goethe.*

Einleitung.

Reflex und Instinkt, Reflex und Gefühl, Reflex, Instinkt und Verhaltungsweise, diese Wörter geben das Thema an, das hier erörtert werden soll. Reflexe kann man von außen her graphisch registrieren, aber man kann sie auch von innen her durch Erlebnis beobachten. Die aus dem objektiven Indikator und dem subjektiven Indikator gewonnenen Erkenntnisse führen zu den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Dabei begegnen, bestätigen und ergänzen sich die Erfahrungen der Reflex- und Sinnesphysiologie mit den Erfahrungen der neuerdings besonders von K. LORENZ so geförderten Verhaltensforschung.

Eine Amöbe, ein Pantoffeltierchen (Paramäcium), ein einzelliges Lebewesen verhält sich gegenüber Änderungen seiner Umgebung in charakteristischer

*) Vorgetr. auf der Mainzer Physiologen-Tagung im Sept. 1951.

Weise; es richtet sich mit seinen Bewegungen nach den Außenbedingungen im Sinne der Lebenserhaltung und Selbsterhaltung, antwortet auf allerlei Einflüsse physikalischer und chemischer Art. Man nennt das Taxiien[1]), positive und negative Thigmotaxis, Barotaxis, Photo-, Thermo-, Chemo-, Galvanotaxis; man nennt es noch nicht Reflexe, da zu diesem Begriff die Nervenvermittlung gehört und solche Leitungsstrukturen noch nicht differenziert, noch unsichtbar sind. Immerhin wird das Ganze des Einzellers einheitlich gesteuert, auch wenn es nur an einem winzigen Teil seiner Oberfläche unmittelbar getroffen ist; der ganze rhythmisch-automatisch fortdauernde Zilienschlag wird auf einen Reiz hin umdirigiert; auch eine Amöbe reagiert mit Partialbewegungen oder Gesamtbewegungen. Man könnte es schon Verhaltensweisen nennen, wie es auch JENNINGS tut. Grundlage ist die rhythmische Periodik, die zu den Ureigentümlichkeiten aller Lebewesen und auch der Nervenzellen gehört und sich in der Bewegungsweise, dem Stoffwechsel und in dem elektrischen Verhalten ausdrückt. Die Reize fördern und erhalten die spontane Eigentätigkeit und bringen sie in Übereinstimmung mit den jeweils veränderlichen, durch die Außenweltsumstände gegebenen Erfordernissen.

Bei den Vielzellern bleibt die ursprüngliche Einheitlichkeit des Organismus erhalten durch die Tätigkeit der Nervenzellen, die schon durch ihre Struktur mit ihren vielen Faserfortsätzen ihre Leistung ankündigen, nach allen Seiten Verbindungen anzuknüpfen, Beziehungen herzustellen. Jede Nervenzelle vertritt oder repräsentiert einen ihr zugehörigen Bezirk der Peripherie. In den Nervenzellen konzentriert sich das Geschehen der Körperperipherie, vom Nervennetz der Medusen oder der intramuralen Plexusbildungen bis zu den von allen Seiten zur nächsten Kommunikation zusammengerückten Zellgemeinschaften des zentralen Bauchmarks oder Rückenmarks. Wie das Geschehen der Körperzellen in den Nervenzellen zusammengefaßt und repräsentiert wird, so wird das Geschehen der Nervenzellen auf höchster Stufe nochmals repräsentiert in den Erscheinungen des Bewußtseins.

Unser Thema betrifft die einfachsten untersten Funktionen des Zentralnervensystems, die schon die tiefen zentralen Segmente relativ selbständig als Partialreaktionen ausführen können, sogar noch nach künstlicher Abtrennung von den Oberzentren am Spinaltier[2]). Sie heißen seit alter Zeit Reflexe. Sie sind als primitive, dringend erforderliche, lebenswichtige Leistungen um ihrer selbst willen wichtig genug, mehr noch für denjenigen, der der Meinung ist, daß eine Erklärung von unten nach oben, vom Einfacheren zum Zusammengesetzteren zu gehen hat, nicht umgekehrt, und meint, daß die an den einfachsten Leistungen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten auch für die Träger unserer höchsten seelischen und geistigen Leistungen ihre Bedeutung haben.

Bestimmung des Reflexbegriffes.

Der Name Reflex kann zu Irrtümern verleiten, indem er an das Reflektieren, Zurückwerfen beim elastischen Anprall oder bei der Spiegelung von Strahlen erinnert, als wäre ein mechanisches Hin und Her gemeint. So hatte es tatsächlich der Urheber des Begriffs, DESCARTES, sich gedacht, der mit einer die physikalische Deutung überspitzenden Kühnheit der Logik die spiritus vitales et animales in den Nervenröhren auf und ab laufen ließ, die Tiere als reine Reflexmaschinen erklärte, ihnen jede Seele absprach und beim Menschen die Zirbeldrüse zum Sitz einer frei schaltenden und dirigierenden Seele dekretierte. Die heutige Physiologie ist weit von jenem mechanistisch-simplistischen Standpunkt entfernt, zu dem aber noch immer der Name Reflex verleiten kann. Es mag sein, daß sich darum die Psychologen recht ablehnend gegen den Reflexbegriff verhalten haben oder verhalten. Andererseits ist der Begriff auch in der Physiologie ungehörig erweitert und verwischt durch die PAWLOWschen „bedingten Reflexe", die nur ihren efferenten effektorischen Anteil mit den Reflexen gemeinsam haben, im übrigen aber erworbene, nicht angeborene Assoziativreaktionen der Großhirnrinde, der Dressur und des Lernens sind. Solche Überlegungen warnen davor, den Namen Reflex als eine Erklärung anzusehen, und ebensowenig ist der Name Instinkt eine Erklärung, der aus der spät mittelalterlichen Scholastik stammt und mit seiner Wortwurzel (lat. stinguere, griech. *στίζειν*, dtsch. Stich, stechen, Stigma, stigmulus = stimulus) ein angeborenes vererbtes Reizverhalten, Trieb, Urtrieb bedeuten soll. So begrüßen wir es, wenn in der Bezeichnung Verhaltensweise ein allgemeinerer, historisch weniger belasteter Begriff zur Verfügung steht.

Auch ist der Reflex vielleicht nicht die einfachste, jedenfalls nicht die einzige Betätigung der Unterzentren und bedarf zu seiner Ergänzung der spontanen automatischen Rhythmik, die in der Anlage jedem einzelligen, ziliaten Infusor, jeder Flimmerzelle, aber auch jeder Nervenzelle eigentümlich ist. Sie spielt, wie neuerdings gezeigt worden ist, besonders bei den mit großer Gleichmäßigkeit ablaufenden stereotypen Bewegungen wie bei den Flossen- und Kiemenbewegungen der Fische ihre Rolle und zeigt sich beim Menschen in der zugleich humoral, reflektorisch und kortikal gesteuerten Atmung. Beim unreifen Fetus treten merkwürdige, unablässig fortgesetzte, eigenartige sinnlose Bewegungen („Athetose") auf, die ganz aussehen wie erste Betätigung und Spontanentladung von heranreifenden, nur in Bruchstücken arbeitenden Unterzentren; sie verschwinden dann mit zunehmender Reifung. Der Physiologe WILLIAM PREYER unterschied seinerzeit die „Impulsivbewegungen", wie er sie nannte, von den Reflexbewegungen. Aber immer bleibt der Reflex Grundfunktion des Zentralnervensystems (ZNS). Kürzlich wurde auf der Naturforscherversammlung an hervorragender Stelle der spöttische Satz ausgesprochen: „Die Funktion des ZNS vom Reflexbogen her verstehen wollen, hieße etwa den Mechanismus eines Automobils von der Gummibereifung her verstehen wollen"*). Dem wird kein Physiologe zustimmen. Wir wissen zu gut, wieviel wir an Befunden, Erkenntnissen und Grundlagen den großen Meistern der Reflexphysiologie, GOLTZ in Straßburg und SHERRINGTON in England, und ihren Schülern verdanken.

[1]) Taxiien = positives oder negatives Gerichtetwerden von Bewegungen im Sinne der Zu- oder Abwendung durch Licht (Phototaxis), Wärme (Thermotaxis), Berührung (Thigmotaxis), Schwerkraft (Barotaxis) und chemische Agentien (Chemotaxis).

[2]) Zum „Spinaltier" oder Rückenmarkstier wird ein Tier durch experimentelle Ausschaltung des Gehirns; wenn es nur noch über die untersten Abschnitte des ZNS verfügt.

*) *Anmerkung der Redaktion:* Der zitierte Satz stammt von dem Mitherausgeber der Naturwissenschaften, ERICH VON HOLST (Klin. Wschr. **1951**, Nr. 7/8, 104); er ist, wie sich aus dem dortigen Zusammenhang ergibt, nicht spöttisch gemeint, sondern als ein zutreffendes Gleichnis, das bezweckt, unseren neueren Erkenntnissen auf diesem Gebiet gerecht zu werden, ohne die Leistungen früherer Forscher deshalb gering zu achten.

Recht deutlich zeigt sich der dauernd bestehende, nur in seinem Niveau stark schwankende zentralnervöse Erregungsgrad in dem (myotatischen) Muskeltonus, der eine Haltung und Stellung unterhält und die Grundlage bildet für jede von einer Haltung zur andern überführende Bewegung. Aber auch dieser zentrale Tonus ist, wie der Brondgeest-Versuch oder die tabische Muskelschlaffheit oder der Nichtgebrauch einer desafferenzierten Gliedmaße oder das Ausbleiben der Strychninkrämpfe nach Hinterwurzeldurchschneidung lehrt, ein *Reflextonus*. Er bedarf der fortlaufenden Anregung, Aufmunterung, Aufladung, gleichsam Wachhaltung durch die aus der Peripherie zuströmenden afferenten Impulse[1]).

Zentralnervöses Erregungsmuster und Erregungsmelodie, erläutert am Beispiel des Nozizeptivreflexes.

Deutlicher als bei den propriozeptiven[2]) zweineuronigen Reflexen, die hier außer acht bleiben sollen, kommen die Reflexeigentümlichkeiten zum Vorschein bei den mehrneuronigen Reflexen der Haut und Schleimhaut, wozu die Beuge- und Streckreflexe der Extremitäten, Wisch- und Kratzreflexe, Saug- und Schluckreflexe gehören, von denen wir den bekannten (nozizeptiven) Beinanziehreflex als Beispiel herausgreifen. Ein kleiner Stich in die Fußsohle kann von der punktförmigen Stelle aus trotz des peripheren Übergreifens der feinsten Fäserchenendschlingen nur ganz wenige, drei oder vier afferente Fasern in Erregung setzen; trotzdem mobilisiert er die Muskeln von Fußgelenk, Kniegelenk und Hüftgelenk, also viele Hunderttausende von Muskelfasern. Da eine motorische Vorderhornzelle des Lumbalmarks mit ihren Endverzweigungen rund 150 Muskelfasern versorgt, kann man sich vorstellen, wie sehr durch das Eingreifen der in der grauen Substanz zwischengeschalteten Intermediärneurone die ankommende Erregung verändert, verstärkt, vervielfältigt und verteilt wird[3]), beispielsweise etwa 10fach durch die Verteilung der Reflexkollateralen, nochmals 10fach von jeder der Schaltneuronen aus und 150fach durch die Verteilung an die Muskeln. Dabei geschieht die zentrale Verteilung in einer bestimmten Ordnung, Anordnung, Koordination und betrifft außer den in höheren Erregungsgrad versetzten Beugeneuronen zugleich die sämtlichen Streckneurone, deren Erregungsgrad herabgesetzt, gehemmt wird; sie kann über die Mittellinie hinübergreifen und mit Umkehrung der Vorzeichen die Streckneurone positiv, die Beugeneurone negativ beeinflussen. So ergibt sich ein ganzes *Bewegungsbild*. Ein Mensch, der barfuß unversehens in einen Splitter oder Dorn getreten ist, zieht sofort, aber ohne sein eigenes Zutun, das getroffene Bein an und streckt das andere energisch, so daß das eine Bein der Gefahr entzogen, geschützt und geschont ist, während das andere Bein zum stemmenden, die Last des Körpers allein tragenden Glied wird, vielleicht sogar den Körper im Sprung nach oben vorwärts schleudert.

Solch ein nozizeptiver Reflex, wie ihn jedes Rückenmarkspräparat zeigt, ist sicherlich, das lehrt die Analyse und der Vergleich mit den bekannten Muskeleigenreflexen, kein einfacher Vorgang. Das hochzusammengesetzte Bewegungsbild ist nur der äußere Ausdruck für das zentrale Innervationsbild, das neuronale *Erregungsmuster*, das zudem noch spastisch oder rhythmisch werden kann. So wird ein reflektorischer Lidschluß spastisch krampfhaft oder rhythmisch zwinkernd; aus einem durch Kehlkopfreiz ausgelösten Stimmritzenverschluß wird ein Laryngospasmus oder eine Serie rhythmisch wiederholter Hustenstöße; ein Wischreflex, der die Extremität mit einer modifizierten, dem Reizort angepaßten, also lokalisierten Bewegung an die getroffene Hautstelle bringt, pflegt rhythmisch zu sein. So kann auch das Erregungsbild des Beinanziehreflexes unter Umständen, am Rückenmarkspräparat wie am Gesamtorganismus, mit einmaligem oder mehrmaligem Umschlagen und Wiederholen rhythmisch werden, einem automatischen Paddeln oder Laufen (Narkosepaddeln) ähnlich. Aus dem Erregungsmuster wird die, wenn auch noch einförmig monotone, Erregungs*melodie*. Es kommt dabei ganz auf den sehr wechselnden Grad der Reflexbereitschaft oder Schwelle an. Bei geringer Bereitschaft schränkt sich das räumlich-zeitlich geordnete Bewegungsbild auf irgendein Teilbild ein, bleibt in irgendeinem Stadium stecken oder ist nur noch angedeutet, wie matt, schwach, krank, wird praktisch wirkungslos oder auf eine Innervationstendenz beschränkt. Die präzisen Begriffe, die die Reflexanalyse erarbeitet hat, sind, außer Schwelle, Erregungsmuster, Erregungsmelodie: Simultaninduktion, Sukzessivinduktion, Synergismus, Antagonismus, reziproke, in gegenseitiger Wechselwirkung arbeitende Innervation.

Weisheit und Blindheit von Reflex und Instinkt.

Im ganzen erscheinen die Reflexe zweckmäßig; wir könnten promiscue sagen, das Subjekt habe sich mit seiner Reflexbewegung instinktiv richtig verhalten. Aber das Wort richtig läßt sich in Zweifel ziehen. Es geht wie mit den Instinkten, von denen einerseits das ohne vorhergehende Erfahrung und Lernen angeborene, scheinbar einsichtige und voraussehende Verhalten bewundert wird, andrerseits die in manchen Fällen völlig unangebrachte, sinnlose Anwendung der Instinkthandlungen verwunderlich erscheint, so daß schon der altberühmte französische Insektenforscher Fabre einem Kapitel die Überschrift gibt: *Von der Weisheit der Instinkte* und einem andern Kapitel die Überschrift: *Von der Blindheit der Instinkte*. Wenn etwa ein Mensch mit schmerzhafter Gelenkentzündung, vom Stuhl aufstehend, das Bein belastet und augenblicklich zusammenknickt und vielleicht fällt, weil ihn der Reflex zu Boden zog, so wird er den Reflex für unangebracht und falsch erklären. Wenn der schützende Lidreflex etwa bei entzündlicher Reizung in einem spastischen Lidschluß verharrt, auch wenn der heilsame Eingriff die Lidöffnung verlangt, so ist der Reflex unzweckmäßig. Doch liegt das meist richtige, zuweilen falsche Verhalten im Wesen aller primitiven Dringlichkeitsmaßnahmen, die, um schnell genug eingreifen zu können,

[1]) Afferent und efferent heißen die Nervenfasern jedes gemischten Nerven, je nachdem sie ihre Impulse von der Peripherie zum Nervensystem oder vom Zentrum zur Peripherie des Körpers leiten. Desafferenzierung ist ein kurzer Ausdruck für Ausschaltung der afferenten Leitungswege.

[2]) Propriozeptiv sind Reflexe, deren efferente Leitung zu demselben Organ zurückkehrt, von dem die afferente Leitung ausging (Eigenreflex, Muskelreflex); exterozeptiv sind solche, deren Ursprung in der Haut oder sonst einem Sinnesorgan und deren Erfolgsorgan in Muskeln oder Drüsen liegt. Ein „nozizeptiver" Reflex wird durch einen schädigenden (nocēre) Reiz ausgelöst.

[3]) Vgl. Fig. 1, S. 224.

als Sofortreaktionen in vorbereiteter Form zur Verfügung stehen, ohne daß eine Prüfung, ob nicht seltene Sonderfälle vorliegen, vorhergehen darf. Denn eine Fluchtreaktion, die zu spät kommt, wird mit dem Verlust des Gliedes oder Lebens bezahlt, während die unangebrachte Fluchtreaktion nur unnötig und überflüssig war. So schließt eine Muschel ihre Schalen bei jeder plötzlichen Belichtung oder Beschattung, weil es Gefahr bedeuten *könnte*.

Eigentümlichkeiten des Reflexverlaufs.

Wenn wir in kurzer Zusammenstellung eine Reihe von *Reflexeigentümlichkeiten* anführen, die die experimentelle Analyse ergeben hat, so sind dies: Lange, mit der Reizintensität wechselnde Latenz (La), lange Nacherregung oder Nachentladung (Na), Irradiation (I), Summation (S), Bahnung (Ba), Hemmung (H), Erregbarkeitsänderung (E), Hemmungsrückschlag (R), Umstimmung (U), wobei die verschiedene Erregungsbereitschaft und Stimmung auch hormonal (Ho) oder künstlich durch Pharmaka (Pha) hervorgebracht sein kann. Diese Eigenschaften, die an vielen Beispielen zu belegen wären, dürfen hier als bekannt vorausgesetzt sein und seien mit der jetzt beliebten sprachlichen Abkürzungsmethode in dem mnemotechnischen Merkwort Lana-Isba, Heru-Hopha zusammengefaßt.

Dem sei zweierlei hinzugefügt. Erstens, dieselben Eigenschaften lassen sich schon an den urtümlichsten *Einzellern*, den Protisten auffinden. Bei einer Amöbe, die wir uns beliebig vergrößert denken, dauert es einige Zeit, bis der Reizerfolg einsetzt, etwa auf eine spitzige Berührung sich das berührte Pseudopodium einzieht (La); und wenn es eingezogen war, hält in Nachwirkung des Reizes die Stellung eine Zeit lang an (Na). Wenn die Reizung einigermaßen heftig war, breitet sich die Wirkung auf die benachbarten, selbst nicht unmittelbar getroffenen Pseudopodien aus (I), oder die ganze Amöbe kugelt sich zusammen. Der starke Wirkungsgrad wird am besten oder ausschließlich erreicht durch Wiederholung des lokalen Reizes (S) oder durch konvergente Erregung seitens zweier oder mehrerer gleichzeitig berührter Pseudopodien (Ba). Die Reizung hemmt andere in Gang befindliche Bewegungen und wird ihrerseits durch andersartige, etwa thigmotaktische Reize gehemmt; die jeweilige Reaktionsbereitschaft oder Stimmung wird durch gleichzeitige oder vorangehende Einwirkungen wie Nahrungsaufnahme, Sättigung, Narkotika im positiven oder negativen Sinne (Stentor) beeinflußt. Die Übereinstimmung lehrt, daß es sich um urtümliche natürliche protoplasmatische Eigenschaften handelt, und behütet uns davor, die Reflexe als stabilisierte, verfestigte, automatisch und erblich gewordene Handlungsgewohnheiten von den höchsten zentralnervösen Funktionen abzuleiten, während doch entwicklungsgeschichtlich der umgekehrte Weg gegeben ist.

Zweitens, wichtiger noch, findet sich eine Übereinstimmung, wenn wir nun die *subjektiven Faktoren* bei den Reflexaktionen heranziehen. Das ist möglich, wenn statt der üblichen und für die Analyse grundlegenden Untersuchung am Spinaltier die Prüfung am Menschen und im Selbstversuch geschieht. Dem objektiv beobachtbaren, mechanisch oder elektrisch registrierbaren äußeren Geschehnis wird dann mit einem Übergang in die Sinnesphysiologie das subjektiv beobachtbare innerliche Erlebnis des Reflexvorgangs gegenübergestellt. Statt des Schmerzvorgangs, den ich an andrer Stelle behandelt habe, sei hier das kleine, durch seine Harmlosigkeit experimentell besonders geeignete Beispiel des oberflächlichen Hautkitzels gewählt. Dem altbekannten gut untersuchten Wisch- und Kratzreflex steht subjektiv die Kitzel- und Juckempfindung gegenüber.

Wisch- und Kratzreflexe und Kitzel- und Juckempfindung.

Wenn eine dünne Borste auf die Haut gesetzt wird, entsteht sogleich eine einfache Berührungsempfindung, die zur Kenntnis genommen, gut lokalisiert wird und nichts Aufregendes hat. Ein Kitzelgefühl fehlt noch, und wenn es entsteht, schwillt es nachträglich nach Reiz-Ende zur Höhe an (La). Eine stark ausgeprägte Kitzelempfindung kann 1 bis 2 min nachdauern (Na) und greift mit unscharfer Lokalisation flächenhaft irradiierend auf die Umgebung über (I). Um so starke Wirkung zu erzielen, muß der Reiz mehrfach repetierend, am besten mit großer Frequenz einwirken (S). Er wird durch konvergente Erregung seitens der gleichzeitig oder kurz nacheinander gereizten Nachbarschaft verstärkt (Ba). Der adäquate optimale Reiz ist daher die an die Zinke einer Stimmgabel geklebte Borste, die nach dem Anschlagen hin und her über die Haut geführt wird. Dann wird die Wirkung so heftig und zwingend, daß die Versuchsperson nur mit Mühe, wenn überhaupt, ihre unwillkürlichen Bewegungen unterdrückt. Sie reibt bei Lippenreiz Ober- und Unterlippe gegeneinander, fährt mit den Zähnen oder der Zunge über die Reizgegend, wischt mit der Hand mehrmals über den Mund, fährt mit dem Kopf zurück unter raschem Schütteln des Kopfes. Sie wird, namentlich wenn die kurzdauernde rhythmisch-frequente Reizung in Abständen periodisch mehrfach wiederholt wird, unwillig ärgerlich; die Erregbarkeit steigt (E), das Kitzelgefühl wird zu einem lästigen, höchst unangenehmen Kitzelaffekt. Wird trotzdem die periodische Wiederholung fortgesetzt, so ändert sich nochmals das Bild. Der Kitzel schwächt sich ab, verliert sich, es bleibt ein leichtes Kribbeln, schließlich wird das Hinüberstreichen der Borste zu einer harmlosen, gar nicht aufregenden, reinen einfachen Berührung, was sie ja auch tatsächlich ist. Diese Abstumpfung, Ermüdung, Adaptation oder Umstimmung (U) betrifft die Reizstelle und einen schmalen, dicht angrenzenden, selbst nicht gereizten Saum, während in kleiner Entfernung davon der Kitzel objektiv und subjektiv unvermindert wirksam ist. Für die Umstimmung kommt daher, ganz wie es die Analyse am Spinaltier gelehrt hat, weder das Anfangsglied, periphere Rezeptoren und Nervenfasern, in Betracht, da sie für die Berührung empfindlich bleiben, noch das von den Vorderhornzellen ausgehende Endglied des Reflexes, die gemeinsame Endstrecke; es muß die intermediäre Zwischenstrecke sein, auf die es also besonders ankommt. Dieselbe dämpfende Umstimmung ist prompt erreichbar durch ein einmaliges oder mehrfaches breites Bestreichen der Reizgegend, durch die Bewegung, die der Reflex von selbst ausführt; dann wird das sonst lang nachdauernde Kitzelgefühl augenblicklich ausgelöscht, wie weggewischt, nach Art einer Hemmung. Im ganzen schwankt die Kitzelempfindlichkeit individuell und regionär. Sie ist am größten in der Umgebung der

Körpereingänge, am Kopf an den Sinnespforten. Das Einführen der Borste in den Naseneingang oder äußeren Gehörgang bewirkt außerordentlich stürmische Reflexe und Gefühle bei im übrigen niedriger Berührungsempfindlichkeit dieser Stellen. Die kleinen Versuche kann Jedermann leicht an sich selbst anstellen und wird das Lana-Isba, Heru-hopha bestätigt finden.

Gefühl als Innenseite der Vorgänge in den reflektorischen oder automatischen Unterzentren: Reflexempfindung.

Es besteht, wie sich zeigt, die engste Beziehung zwischen der zwangsmäßig auftretenden Bewegung, die, selbst wenn sie unterdrückt wird, als Bewegungsintention, Innervationstendenz wirksam bleibt, und dem ebenso zwangsmäßigen Kitzelgefühl. Was bedeutet nun die bis ins einzelne gehende Übereinstimmung zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Vorgängen, von denen wir den einen körperlich, den andern psychisch zu nennen pflegen, die Übereinstimmung zwischen Reflexbewegung und, wie wir es vielleicht nennen dürfen, Reflexempfindung?

Wenn die beiden Erscheinungsweisen a und b genannt seien, so kann a dem b untergeordnet sein oder b dem a, oder a und b sind einander nebengeordnet, oder sie sind beide ein verschiedenartiger Ausdruck eines dritten, ihnen gemeinsamen Grundvorgangs c. Eine so allgemein und grundsätzlich gestellte Frage wird sich nicht von einem Beispiel her entscheiden lassen, aber es stehen viele Beispiele zur Verfügung, von denen einige anzuführen sind.

Organ- und Allgemeinempfindungen der vom verlängerten Mark oder Sakralmark gesteuerten Reaktionen.

Bei der Atemautomatie und den Atemreflexen ist der einfachste Versuch, nur den Atem möglichst lange anzuhalten und sich dabei zu beobachten. Ohne daß etwas äußerlich Sichtbares geschieht, entsteht ein wachsender Zwang zur Atembewegung, Atmungsintention oder Atemtendenz und zugleich ein dumpfes unbestimmtes Gefühl dieses Zwanges oder Dranges oder Triebes, das, zuerst kaum merklich, sich steigert zu Lufthunger, Atemnot, Erstickungsangst. Bei einem gewissen Intensitätsgrad reicht der Wille nicht mehr aus, den Trieb zu überwinden; die Innervation seitens des Atemzentrums war stärker als die Innervation seitens der Großhirnrinde. Zwar wird von der inzwischen veränderten Blutbeschaffenheit das gesamte ZNS getroffen, aber das Atemzentrum ist hierfür am empfindlichsten, und daß dieses Zentrum auch der Ausgangspunkt für das Gefühl ist, zeigt sich in der Wirkung eines eingeschobenen Schluckaktes. Während des Schluckens und noch einige Zeit danach spürt das Individuum eine deutliche Erleichterung seines Atemgefühls. Das kennt der Schwimmer und Taucher, dem es auf diese Weise möglich ist, noch etwas länger unter Wasser zu bleiben. Die Erklärung gibt der Antagonismus, der zwischen Schluckzentrum und Atemzentrum besteht; sie dürfen nicht beide gleichzeitig in Aktion treten, wenn es nicht zum Fehlschlucken kommen soll, und stehen im Verhältnis der wechselseitigen Hemmung. Die Betätigung des Schluckzentrums hemmt das benachbarte Atemzentrum, und diese Hemmung empfindet das Subjekt als Beruhigung, Erleichterung. *So spiegelt das Gefühl den Erregungszustand des automatisch und reflektorisch arbeitenden Zentrums; im Gefühl erlebt das Individuum dessen wechselnden Erregungsgrad.*

Ebenso haben die Husten- und Niesreflexe, die nach Art des Schleimhautkitzels geeignet sind, störende Reize aus den Luftwegen durch Luftstoß hinauszubefördern, ihre objektive und subjektive Seite. Sie sind im Regelfall zweckdienlich, als Abwehr- und Säuberungsreflexe, sind es aber keineswegs immer. Ein Finger, der durch Druck von außen gegen die Luftröhre zum Hustenstoß zwingt, kann nicht hinausgehustet werden; der Reflex ist deplaziert. Unter geeigneten Umständen gelingt es, den Niesreflex beliebig experimentell auszulösen und zu beobachten. Seine Latenz ist groß, ein Einzelreiz ist unwirksam, muß erst mehrmals wiederholt werden, bis er durch Summation die Schwelle überschreitet; nach Beendigung der Reizung können noch 2 bis 3 sec vergehen, bis die plötzliche explosive Entladung des Niesstoßes erfolgt. In der Zwischenzeit können allerlei interkurrierende Außenreize nozizeptiver, schreckhafter oder auch die Aufmerksamkeit fesselnder Art den aufsteigenden Reflex noch kupieren, ähnlich wie beim Singultus; die gestaute Aufladung springt dann statt in das Niesen in einen Sekretionsreflex, ein Tränen der Augen über. Während der langsamen Reflexentwicklung ergibt die Introspektion ein unmerklich einsetzendes, allmählich anschwellendes Niesgefühl, das noch vor einer äußerlich sichtbaren Veränderung mit einem Kribbel- oder Kitzelgefühl in der Nase einhergeht und bei Kupierung des Reflexes in ein andersartiges, manchmal fast schmerzhaft schneidendes Gefühl in der Nase umschlagen kann. Bei ungestörter Entwicklung wird zugleich mit der vorbereitenden gewaltsamen Einatmung der Höhepunkt des Niesdranges erreicht. Von dem Gipfel aus erfolgt dann in steilem Abstieg die Entladung unter dem Gefühl der Erleichterung, Befreiung, Lösung. Das Ereignis ist zu klein, zu bekannt und alltäglich, als daß wir diesem krampfhaften, zwangsmäßigen, die gesamte Körpermuskulatur in Mitleidenschaft ziehenden hochkoordinierten Reflexvorgang unsere Beachtung zu schenken pflegen. Tun wir es aber, so zeigt sich wieder die enge Beziehung von Reflexverlauf und Gefühlsverlauf, von Außenvorgang und Innenerlebnis.

Wir könnten ähnlich die Entleerungsreflexe von Blase und Mastdarm und die Organgefühle von Harn- und Stuhldrang unter die Lupe nehmen. Am drastischsten und bedeutsamsten, jedem erwachsenen Menschen bekannt und nur aus anderen Gründen weniger zur allgemeinen Diskussion geeignet sind die vom Sakralmark gesteuerten grobkörperlichen Sexualreflexe, die auf ihrer Höhe die gesamten vegetativen und animalen Funktionen mit hinreißender Wucht in ihren Dienst stellen und auf das eine Ziel konzentrieren. In ihrem formalen Verlaufstypus der langsam summierenden, durch interkurrierende bahnende und hemmende Einwirkungen beeinflußbaren Aufladung und plötzlichen Entladung folgen sie objektiv und subjektiv den gleichen, soeben am Niesreflex demonstrierten Gesetzmäßigkeiten.

Die Nervenleitung des Vorderseitenstrangs und ihre Unterbrechung.

Auf den Weg, auf dem die Reflexempfindungen zustande kommen, fällt ein Licht durch die Foerster-

schen neurologischen Befunde, die sich bei Gelegenheit der Chordotomie ergaben. Wenn die Vorderseitenstränge des Rückenmarks durchschnitten werden, wie es beim Menschen als chirurgische Operation zur Schmerzbekämpfung geschieht, so sind, da die Hinterstränge erhalten sind, die Tast- und Berührungsempfindungen, Lokalisation, Lage- und Vibrationsempfindungen ungestört; ausgefallen sind neben dem Schmerz das Gefühl von Kitzel und Jucken, das Gefühl der Muskelermüdung und der Orgasmus. Trotz erhaltener Sensibilität und trotz erhaltener Erektion und Ejakulation ist der Mensch dann für den sonst von den heftigsten Gefühlen getragenen Akt nur noch ohne Voluptas und Libido ein kühler, wie unbeteiligt zur Kenntnis nehmender Beobachter. Die Leitungsfasern des Vorderseitenstrangs nehmen ihren Ursprung in den Hinterhornzellen, in den afferenten Rezeptorzellen zweiter Ordnung, die einerseits als Verteilerzellen die Reflexe hinüber zum Vorderhorn vermitteln, andrerseits ihre Impulse, meist nach Kreuzung der Mittellinie, gehirnwärts zu den Oberzentren senden (vgl. Fig. 1, S. 224). So weist der Befund wiederum, wie es schon die Analyse des Hautkitzels getan hatte, auf diese in den Reflexbogen eingeschalteten Intermediärneurone. Wenn die Oberzentren nach Durchtrennung der Vorderseitenstränge zwar noch durch die Berührungsempfindungen unterrichtet sind, aber nichts mehr von dem Zustand, dem Tätigkeitsgrad dieser Intermediärzellen erfahren, können sie deren Zustand nicht miterleben.

Empfindung und Reflexempfindung.

Die Betrachtung der Atemreflexe, des Schleimhautkitzels und der Sexualreflexe, für die ebenfalls teilweise der Ausdruck Sexualkitzel anwendbar ist, lenkt erneut auf die schon erörterte Frage, warum zwischen den objektbezogenen, gegenstandsgetreuen, über die Außenwelt orientierenden Empfindungen und den subjektbezogenen, nicht über die Außenwelt, sondern über die eigenen Körperzustände aussagenden Elementarvorgängen (Allgemeingefühle, Organempfindungen, Reflexempfindungen) so große Unterschiede bestehen. Es liegt nicht an der Art der afferenten Nervenfasern. Es gibt keinen besonderen Kitzelsinn, nach dem man vergeblich gesucht hat. Wie es scheint, vermitteln die gleichen Fasern sowohl die Berührung wie den Kitzel, andere Fasern sowohl den Schmerz wie das Jucken. Woran liegt es dann? Die vorangegangenen Überlegungen geben die Antwort: *Die Art der ausgelösten Reflexe bestimmt den Empfindungs- oder Gefühlscharakter.* Und auf die Frage, was dann die Art der Reflexe bestimmt, die als das Primäre auch gefühlsunabhängig am gefühllosen Spinaltier vorhanden sind, heißt die vielleicht überraschende Antwort: Es liegt an der *Bedeutung des Reizes, an dem Sinn des Reflexes.*

Reizgestalt, Reflexbedeutung, Afferenzmuster.

Der Reflex schützt die Haut vor Fliegen, Mücken, Wanzen, Läusen und solchen Hautschmarotzern, die Blut saugen und als Krankheitsüberträger gefährlich sind, und schützt die wertvollsten und gefährdetsten Sinnesorgane am sorgfältigsten. Er gehört zu den Hautsäuberungsreflexen, die im gesamten Tierreich, nicht nur bei den Wirbeltieren, ihre Rolle spielen, weil sie lebenswichtig sind. Sie wären bei dem unter hygienischen Zivilisationsbedingungen lebenden Menschen vielleicht entbehrlich, aber seine aus ältesten Zeiten ererbten Wischreflexe sind noch ebenso fest und zwingend, wenn sie in der richtigen Weise ausgelöst werden. Darum ist die punktförmige Berührung weniger wirksam als die strichförmige, die intermittierende wirksamer als die kontinuierliche und weitaus am wirksamsten der frequente räumlich-zeitlich intermittierende Wechsel wie bei der schwingenden und hin und her geführten Stimmgabelborste, weil dieser künstliche Reiz dem ursprünglichen natürlichen eigentlichen Auslösereiz des krabbelnden kleinen Insekts am ähnlichsten ist. Es kommt auf die ganze Reizkombination, -konfiguration, -situation oder, um den Terminus zu gebrauchen, auf die Reizgestalt an. Lorenz nennt es Schlüsselreiz. Dem Menschen, der mit Strohhalm, Grashalm, Vogelfeder gekitzelt wird, könnte es gleichgültig sein, da er von der Harmlosigkeit des Vorgangs überzeugt ist. Aber die Überzeugung hilft ihm nichts; der Reflex und das Gefühl wird getäuscht, fällt, in der Ausdrucksweise der Verhaltensforschung, auf das Schema, die Attrappe herein, ist deplaziert, zwingend, unkorrigierbar. Der bestimmten Reizgestalt ist eine bestimmte zur Disposition stehende, in einem geregelten Muster angeordnete Neuronengruppierung oder, wie es schon am Beugereflex genannt war, eine bereitstehende Arbeitsgemeinschaft zugeordnet. Das können weder die Spinalganglienzellen sein, noch die motorischen Vorderhornzellen, die als gemeinsame Endstrecke für verschiedene Bewegungsarten bereitstehen; es sind wieder die mehrfach hervorgehobenen intermediären Schaltneurone, die ein geordnetes Afferenzmuster bilden und ein Efferenzmuster in Gang setzen. Mit der Annahme der Begriffe Reizgestalt, Reflexbedeutung wendet sich die Untersuchung von der ersten berechtigten kausal-analytischen Betrachtung zu einer anderen Betrachtungsweise, die die lebendige Beziehung, die Einpassung von Organismus und Umwelt berücksichtigt. Was wird durch diese Ergänzung gewonnen?

Abwende- und Zuwendereflexe, Aversions- und Adversionsgefühle.

Die Reflexe ordnen sich nun nach ihrer Bedeutung in Gegensatzpaare. Die bisher behandelten partiellen Schutz- und Fluchtreflexe, Beuge-, Lid-, pathische und Kitzel-, Entleerungs- und Austreibungsreflexe waren Abwehr- und Abwendereflexe, die den Reiz von der betreffenden Körperstelle oder die Stelle von der Reizquelle entfernen. Daneben gibt es die andere Gruppe, die nunmehr als Zuwendereflexe zusammengefaßt werden mögen, den Reiz verstärken, annähern, den Kontakt vergrößern. Dazu gehören am Rückenmarksfrosch der gleichseitige Beinstreckreflex mit Spreizung der Zehen und Ausbreitung der Schwimmhaut, der Umklammerungsreflex (und Quakreflex), am Menschen die Stütz- und Stemmreflexe, die die berührende Körperfläche gegen die haltgebende tragende Unterlage andrücken, und die verschiedenen Greifreflexe, der noch immer erhalten gebliebene, wenn auch nicht mehr sinnvolle Greifreflex der Zehen (Plantarreflex), das reflektorische Greifen der Säuglingshand, der orale Greifreflex des Säuglings und der Schluckreflex. Diese sind im Gegensatz zu den Abwendereflexen nicht durch den elektrischen Haut- oder Nervenreiz auslösbar und sind deswegen bisher von

der experimentellen Analyse vernachlässigt oder ganz übersehen; sie erfordern die mechanische Reizung durch einen breiten runden glatten oder gleitenden Gegenstand, unterscheiden das Breitflächig-Sanft vom Punktförmig-Spitz so genau und zweckmäßig, daß sie häufig mit Willkürhandlungen verwechselt werden. Der Mundreflex des Säuglings ergreift die Mamilla oder einen in seinen Merkmalen wenigstens teilweise ähnlichen attrappenartigen Ersatzgegenstand mit der gleichen Sicherheit, mit der er im Ausstoßreflex anderes abweist, und liefert in der Haltung von Lippen, Mundhöhle und Zunge die beiden Urbilder der süßen und bitteren Miene. Beim Erwachsenen am leichtesten demonstrierbar sind die von der hinteren Rachenwand auszulösenden Reflexe des Aneignens und Ausstoßens, Annehmens und Ablehnens, die bekannten Schluck- und Würgreflexe, beide durch den gleichen mechanisch taktilen Reizmodus und von den gleichen Rezeptoren

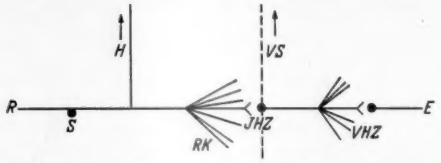

Fig. 1. Schema einer Vitalreihe oder Reflexkette aus R = Rezeptor, S = afferentes Neuron mit Spinalganglienzelle, H = Hinterstrangkollaterale, RK = Reflexkollateralen, von denen die eine weitergeführt, die andern nur angedeutet sind, IHZ = intermediäre Hinterhornzellen, von den VS = die Vorderseitenstrangleitung zu den oberen Zentren führt und eine Anzahl von Synapsen die Verbindung zu den Vorderhornzellen = VHZ und den Effektoren = E herstellt.

und Nervenfasern aus in die Wege geleitet. Pfauenfeder, Finger, Kehlkopfspiegel setzen keine Schädigung, treffen keine nozizeptiven Rezeptoren. Der Unterschied beruht auf der *Reizgestalt*. Diese ist im einen Fall eine Kombination von weich, rund, glatt, gleitend, ähnlich dem normal geformten, speicheldurchtränkten, schluckgerechten Bissen, im andern Fall hart, eckig, kantig, trocken, rauh, mit unregelmäßiger Form und Oberfläche. Allgemein gesprochen sind die Signale, Merkmale, Kennzeichen, die die bereitliegenden, hochkoordinierten und ausgebreiteten Erregungsmuster und Erregungsmelodien auslösen, in ihrer Bedeutung, ihrem Wert für den Organismus und für sein Wohl- oder Übelbefinden verschieden. Das ist freilich für die Beurteilung der Reflexe alles andere als ein physikalischer oder physikalisch-chemischer Gesichtspunkt.

Solche Bewegungsformen der Zuwendung finden sich, wenn auch häufig nur angedeutet, an Kopf, Rumpf und Extremitäten. Sie bieten mit Anschmiegen, Anlehnen, Entgegenkommen die Berührungsflächen dar und stellen gegensätzliche Bewegungen still. Wenn das Kind seinen Kopf in die Hand der Mutter schmiegt, auf dem Schoß des Erwachsenen von allen Seiten umfangen und dadurch gestillt wird, wenn die Haustiere sich streicheln lassen oder sich aneinander drängen, so folgen sie ihren Reflextendenzen. So stehen sich die Geschmacksreflexe des Süßen und Bittern, die Geruchsreflexe des wohligen Einatmens und des heftigen Ausatmungsstoßes, die Augen- und Gesichtshaltungen bei mildem und grellem Licht, bei einem gleichmäßig ruhigen Ton und überlautem Geräusch gegenüber. Die Einstellbewegungen des Kopfes in Richtung einer Lichtquelle, die eine Zeitlang fesselt, die Einstellung der Mittellinie in Richtung der Schallquelle geschehen schon in der ersten Lebenszeit mit reflektorischer Sicherheit. Obgleich solche Bewegungen häufig unter der Bezeichnung Taxiien gesondert werden, besteht kein prinzipieller Unterschied. Freilich treten diese Primitivreaktionen später gerade bei den Distanzsinnen am meisten in den Hintergrund.

Zu diesen Zuwendereflexen gehören nun wiederum die Zuwendegefühle. Obgleich wir im täglichen Leben gewöhnlich nicht Zeit haben, auf ihre leise Wirkung zu lauschen, kennen wir sie doch gut und wissen, was Streichen und Streicheln bedeutet. Es sind tiefliegende, archaische, vormenschliche Gefühle wohltuender Art, wie sie den typisierten Begrüßungszeremonien des Handgebens, Händedrucks, Umarmens zugrundeliegen und ihre Zauberwirkung mannigfaltig ausüben, in der Magie des Handauflegens, in der wundertätigen Heilwirkung der alles Übel wegstreichenden Hände, in der hypnotisch-suggestiven Berührung, in der zur fachlichen Betätigung ausgebildeten Streichmassage, in der beruhigenden, sicheren, schonenden, zuverlässigen Art des ärztlichen Zugreifens, Untersuchens und Pflegens, in der sorglich liebevollen Berührung der eng miteinander verbindenden menschlichen Beziehungen. Es sind dann wirklich die urtümlichsten Formen der Zuwendungs-, Zueignungs- und Zuneigungsgefühle, die den Zuwendereflexen so eigentümlich sind wie die Aversions- und Abneigungsgefühle den Abwehr- und Abwendereflexen. Wenn wir diesen von der Haut her geweckten Gefühlen lauschen, sind wir, wie die Sprache sagt, „ganz Gefühl", und wir verstehen, wie die Sprache dazu kam, in ungenauer Verwechslung die Worte Fühlen, Gefühl sowohl für das Tasten und die Hautsinne wie für die Emotionen zu gebrauchen.

Schema der Vitalreihen.

Da die physiologische Betrachtung vom Beispiel des Hautkitzels und Wischreflexes ausging, rundet sich nun das durch die Reizgestalt ausgelöste Bewegungsbild zum geschlossenen „Funktionskreis", um den von Uexküllschen Ausdruck anzuwenden. Die Wischbewegung, die reflektorisch von der Haut her erfolgte, beseitigt den auslösenden Anlaß und setzt zugleich eine neue, andersartige Reizgestalt, die antagonistisch das sonst noch längere Zeit nachdauernde Kitzelgefühl aufhebt, unterbricht, auslöscht, hemmt. So löscht in antagonistischer Hemmung das Bestreichen der Stirne einen sonst langanhaltenden Kopfschmerz. Wie am kleinen Beispiel zu sehen, wird das Antagonismusprinzip der Bewegung, der Motionen, auf höherer Stufe zum Antagonismusprinzip der Emotionen, der Gemütsbewegungen.

Wir haben damit eine Strecke des Weges zurückgelegt, der durch das Thema gegeben war, und können die Befunde in zwei Terminologien bezeichnen. In der Sprache der Reflexforschung, die die Partialaktionen analysiert, heißt die Vitalreihe:

Reizgestalt—Afferenzmuster—Efferenzmuster—koordinierte
(Signal) Aktion

in der Sprache der Verhaltensforschung, die den Gesamtorganismus beobachtet, heißt sie:

Auslöser —angeboren arteigenes—endogener—Verhalten
(Schlüsselreiz) Auslöseschema Automatismus

Anatomisch betrachtet, durchläuft die Vitalreihe die Stationen: Rezeptor, afferente Leitung, Spinalganglion, Hinterhorn, Vorderhorn, efferente Leitung, Effektor, wie das Schema der Fig. 1 zeigt, welche die

Vielneuronigkeit der Afferenz- und Efferenzmuster unberücksichtigt läßt.

Diese Vitalreihen dürfen wir auch zu einem Bogen zusammenbiegen, dessen Enden sich nähern, oder, nach von UEXKÜLL, zu einem Funktionskreis, dessen eine Hälfte von der Umwelt, dessen andere Hälfte von der Innenwelt gebildet wird.

Was wir hier gebracht haben, betraf den primitivsten Unterbau des zentralnervösen und seelischen Lebens. Wichtiger wohl noch sind die sich aus dieser Betrachtungsweise ergebenden Konsequenzen und Anwendungen, die ich freilich hier nur noch in Stichworten andeuten kann.

Reflexsysteme, Stammhirnreaktionen und Affekterlebnis.

Von den Reflexen geht der Weg zu den Reflexsystemen, den höheren Komplexen des naturgegebenen instinktiven Verhaltens, wie sie im Stammhirn und Zwischenhirn zusammengefaßt sind und wie sie unser Schweizer Physiologe HESS auf sichere Grundlage gestellt hat. Bei ihnen stehen den unwillkürlichen, zwangsmäßigen animalen und vegetativen Regulationsvorrichtungen der Selbsterhaltung wiederum die zugehörigen Affekte, Stimmungen, Leidenschaften so gegenüber, wie wir es für die Adversions- und Aversionsreflexe und -gefühle gezeigt haben. Sauerstoffregulation—Lufthunger, Stoffhaushalt—Nahrungshunger, Wasser—Salzhaushalt—Durst, sämtlich humoral durch die Beschaffenheit des die Zentren umspülenden Blutes angeregt und im subjektiven Indikator den Erregungs- und Bereitschaftsgrad der zuständigen neuronalen Arbeitsgruppen anzeigend. Die Abstufungen führen von der Appetenz des wahllos gierigen Hungers zu dem Appetit, der durch die bestimmte dargebotene Nahrung angeregt wird und die Innervationsbereitschaft der Speichel- und Magensaftsekretion, der Mund- und Magenmotilität anzeigt. Die Abstufungen von Sättigung, Übersättigung, Appetitlosigkeit, Widerwille, Ekel, Übelkeit machen aus den Aneignungs- und Einverleibungsgefühlen die antagonistischen Kontrastgefühle der abweisenden Austreibung. Den gegen feindlichen Zugriff gerichteten Triebsystemen entspricht das Abwehrerleben des Schmerzes, das Aggressionserleben der Wut mit den Abstufungen der zornigen und ärgerlichen Stimmung. Dazu das kontrastierende Gegenstück der triebhaften Einstellung auf panische Flucht oder hilflose Unterwerfung mit dem Innenerlebnis der Furcht und Angst oder der kleinmütigen Verzagtheit und Niedergeschlagenheit. Die alle Kräfte mobilisierende Alarmstufe ist der Schreck, der in den abgeschwächten Formen von der Spannung, Angespanntheit, Aufmunterung bis zur leichten aufmerkenden Hinwendung reicht. Sein kontrastierendes Gegenstück ist die wohlig beruhigte, sich gegen die Außenwelt verschließende Entspannung, Abspannung, Gleichgültigkeit, Ermattung des Müde- und Schläfrigseins, bis hin zum Schlaf, der in seinen stärksten Formen als Sicherung der vegetativ-animalen Restitution die unbezwingliche Gewaltsamkeit des Schlafaffekts erreicht. So finden die auf Nahrung, Beute, Feind, Artgenossen, Geschlechtspartner gerichteten Funktionskreise ihre zentrale Repräsentation und überschneiden sich zum Teil. Jedermann kennt aus eigener Erfahrung die subjektive Seite seiner Regulationstendenzen und kann die kleine Merkformel des Lana-isba Heru-hopha auf sie anwenden und bestätigt finden, die hier sogar besonders deutlich veranschaulicht wird. Er kennt auch das Antagonismusprinzip der Gefühlskontraste, den Umschlag von Freude und Trauer, Übermut und Kleinmut, die zuweilen ungenügend motivierten Stimmungsschwankungen, die sich ins Krankhafte hin übersteigern können.

Gefühlstheorie und ihre Konsequenzen.

Die hier gegebene Gefühlstheorie, die im Werden ist und sich auf der Grundlage der an den Reflexen erkannten Gesetzmäßigkeiten aufbaut, hat einige Ähnlichkeit mit der JAMES-LANGEschen Gefühlstheorie, die seinerzeit viel erörtert und dann durch SHERRINGTON und CANNON experimentell widerlegt wurde. Der wesentliche Unterschied ist, daß unsere Theorie nicht wie die JAMES-LANGEsche die reflektorisch in der Peripherie des Körpers entstehenden Auswirkungen zur Grundlage der Gefühle macht nach Art einer Rückkoppelung, Reverberation oder Reafferenz, sondern die zentralen Afferenzkomplexe selbst an die erste Stelle setzt. Diese können in ihren peripheren Auswirkungen bis auf schwache Andeutungen herabgesetzt oder unterdrückt sein, behalten aber als Innervationstendenzen ihren subjektiven Indikator, ihre seelische Repräsentation. Wir erinnern uns da an die geheimnisvollen Worte des alten Denkers und Sehers SPINOZA: „Unter Affekt verstehe ich die Affektionen des Körpers, durch die sein Wirkvermögen vermehrt oder vermindert, gefördert oder gehemmt wird, und zugleich die Ideen dieser Affekte." „Per affectum intelligo affectiones corporis, quibus ipsius corporis agendi potentia augetur vel minuitur, juvatur vel coercetur, atque simul harum affectionum ideas" (und zugleich die innere Repräsentation der Affektionen im Bewußtsein).

Seelische Assoziativaffekte.
Objektivierende außenweltbezogene Empfindungen.

Freilich bezog sich die Betrachtung nur auf die primitivsten körperlichen Gefühle und muß weiter führen zu den spezifisch menschlichen vergeistigten Gefühlen, die nur noch in einer durch viele Zwischenglieder vermittelten assoziativen Verbindung mit den ursprünglichen Formen stehen, deren objektiver Indikator aber in den Ausdrucksbewegungen noch immer merkwürdig konservativ zum Vorschein kommt, analog der Sprachsymbolik mit ihren ins Bildhafte übertragenen Redewendungen und ihrem Bedeutungswandel.

Mit dem Überwiegen der neuerworbenen höchsten Funktionen kommt es dann zu einer Unterordnung der primären Verhaltensweisen und zwangsmäßigen Anlagen, zur Herrschaft der Oberzentren, zur tatsächlichen Umkehrung des ursprünglichen Abhängigkeitsverhältnisses, die wir als das spezifisch Menschliche, Menschenwürdige anzusehen haben.

So überwiegen schließlich die fast gefühlsfreien Sinnesempfindungen und Sinneswahrnehmungen und ihre gedankliche Repräsentation, die auf Außenweltsorientierung und Kenntnis gerichtet sind. Die Empfindungen, die sonst als Elemente des Seelenlebens angesehen wurden und an erster Stelle standen, erscheinen hiernach als verhältnismäßig junger Neuerwerb und Abstraktion. Besonders die Distanzsinne

machen diese Entwicklung durch, und das Auge wird zum betrachtenden kontemplativen theoretischen Organ.

Antagonismusprinzip der Licht- und Farbempfindungen.

Doch verlieren selbst auf den gefühlsneutralen Gebieten die einfachen zentralnervösen Gesetzmäßigkeiten nicht ihre Geltung.

Die HERINGsche Lehre von der Wechselwirkung der Sehfeldstellen, der Infeld-Umfeldwirkung wird uns ein Sonderfall der reziproken Innervation; die Gegenfarben Schwarz–Weiß, Rot–Grün, Blau–Gelb werden zu Antagonistenpaaren, Randkontrast und Nachbilder zu Simultan- und Sukzessivinduktion mit wechselseitiger Hemmung und Hemmungsrückschlag.

Sinnestäuschungen als deplazierte Afferenzschemata.

Die Sinnestäuschungen werden nun zu einem Sonderfall der deplazierten Reflexe und Verhaltensweisen nach demselben Prinzip, daß auch eine Wahrnehmung, die sich aus soviel unterbewußten und daher der Logik unzugänglichen Assoziationen zusammensetzt, schnell genug sein muß, wenn sie ihren Dienst erfüllen soll, und daher die vom Gewöhnlichen abweichenden seltenen Ausnahmebedingungen nicht berücksichtigen kann. Selbst bei unserer wissenschaftlichen Betrachtung merken wir immer wieder, wie wir nicht ohne Schematisierung auskommen, ordnend, auslassend, ergänzend, wenn wir das verwirrende Chaos der Erscheinungen zur übersichtlichen Zusammenfassung zwingen wollen, so sehr wir uns auch bemühen, unsere Begriffsschemata immer besser der Wirklichkeit anzupassen und anzunähern.

Kategorienlehre und spezifische Sinnesenergie.

Es wiederholt sich immer die alte Frage, wieviel von unseren Erlebnissen und Erkenntnissen der Außenwelt zuzuschreiben ist, und wieviel der Innenwelt, den durch die Organisation des Organismus gegebenen Anlagen angehört. Darauf hat auf dem Gebiet der Erkenntnis KANT mit seiner Kategorienlehre und haben auf dem Gebiet der Sinneswahrnehmung JOHANNES MÜLLER und HELMHOLTZ mit der Lehre von der spezifischen Sinnesenergie, der spezifischen Verhaltensweise und Zeichensprache der Sinne geantwortet. Und auch die Reflexlehre antwortet in ähnlicher Weise. Das Gewicht, das dabei den Außenbedingungen und den Innenbedingungen zugemessen wird, mag sich ein wenig nach dieser oder jener Seite verschieben, je nachdem die Betrachtung mehr der äußeren Reizsituation oder mehr den inneren Rezeptionsmustern zugewendet ist. Das Prinzipielle aber ist für die Reflexe, diese niedrigste, unterste, aber gerade deswegen fundamentale Betätigung zentralnervöser Funktionen gesichert und kommt in andersartiger erfreulicher Weise zum Vorschein in dem schön und neu aufblühenden Zweig der Verhaltensforschung, die mit der Reflexforschung so enge Berührung hat.

Physiologisches Institut der Universität Bonn.

Eingegangen am 17. Oktober 1951.

Berichte.

Zur Physik der Kristallphosphore.

Von F. STÖCKMANN, Göttingen.

Inhaltsübersicht. Einleitung: Grundtatsachen über Kristallphosphore. 1: SrS und ZnS als Beispiele für doppelt aktivierte Phosphore mit chemisch identifizierten Aktivatoren und Haftstellen. 2: Lichtelektrische Leitung und Photographie: verfärbte Alkalihalogenide, der photographische Prozeß, lichtempfindliche Gläser, strahlungslose Übergänge, „Killer". 3: Quantitatives: Reaktionskinetik der Phosphoreszenz, Wirkungsquerschnitte, Quantenausbeuten, α-Zerstörung, das Abklingen der Phosphoreszenz. 4: Phosphoreszenz und Fluoreszenz, die verschiedenen Leuchtmechanismen in einem Kristall. 5: Die Untersuchung der Haftstellen mit Hilfe der Thermolumineszenz, theoretische Grundlagen, Beispiele, Gitterstörungen als Haftstellen, Nachweis im AgCl durch den photographischen Prozeß.

In manchen Kristallen wird die durch eine Wellen- oder Korpuskelnstrahlung zugeführte Energie zu einem Teil gespeichert, bevor sie in Wärme verwandelt oder in irgend einer anderen Form vom Kristall wieder abgegeben wird. Phosphore, die die gespeicherte Energie nach einer gewissen Verzögerung als Licht wieder ausstrahlen, sind die bekannteste Gruppe solcher Kristalle. Ganz ähnliche Elektronenumlagerungen erfolgen aber auch bei der Bestrahlung lichtempfindlicher Kristalle, die bei der Photographie oder als lichtelektrische Leiter benutzt werden. Infolgedessen gibt es sehr enge Beziehungen zwischen der Phosphoreszenz, der Photographie und der lichtelektrischen Leitung. Das ist durch eine Reihe neuerer Arbeiten in aller Deutlichkeit gezeigt worden, und hierüber soll in diesem Aufsatz berichtet werden. — Die für die lichtelektrische Leitung und die Photographie wesentlichen Vorgänge beobachtet man als Teilprozesse bei der Phosphoreszenz der typischen Kristallphosphore. Es ist daher zweckmäßig, deren Eigenschaften im Zusammenhang zu besprechen und dann jeweils an geeigneten Stellen die Beziehungen zu den beiden anderen Erscheinungen zu behandeln.

Es ist hier nicht der Platz, über die sehr lange historische Entwicklung und die zahlreichen Einzelergebnisse zu sprechen, die bereits in mehreren älteren Zusammenfassungen niedergelegt sind [1], [2], [3], [4]. Zum Verständnis dieses Aufsatzes genügen einige wenige Tatsachen. Unter einem *Phosphor* versteht man einen Stoff, der eine absorbierte Strahlung wenigstens teilweise nach einer zeitlichen Verzögerung[1]) wieder als Strahlung[2]) emittiert, speziell unter einem *Kristallphosphor* einen solchen, bei dem das Kristallgitter maßgeblich an den energetischen Umsetzungen und den Elektronenumlagerungen beteiligt ist. Die wichtigsten Gruppen von Phosphoren sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. An erster Stelle steht der ZnS-Phosphor, der als „Sidot-Blende" einer der am längsten bekannten Phosphore ist und der auch heute trotz der zunehmenden Anwendung der Silikat- und Wolframat-Phosphore nur wenig an

Tabelle 1. *Die wichtigsten Gruppen von Phosphoren.*

Kationen	Anionen	Aktivatoren
Zn-, ZnCd-, Cd-	-sulfide, (-selenide)	Cu, Ag, Mn
Zn-, ZnBe-, ZnMg-, Mn- (Ti-, Ge-, Zr-, Hf-, Th-)	-silikate (-germanate)	Mn, (seltene Erden)
Erdalkali-, Zn-, Cd- (Alkali-)	-wolframate, -molybdate (-phosphate)	selbst-aktiviert
Erdalkali-	-oxyde, -sulfide, (-selenide) (LENARD-Phosphore)	[3])
Alkali-, Erdalkali-	-halogenide	Tl, Sn, (Sb)

Ferner: BN:C; SiS_2:C; Be_3N_2:C (oder Si, Al); Al_2O_3:Cr; u. a.

[1]) Die Definition der *Phosphoreszenz* lautet: Die Nachleuchtdauer muß mit abnehmender Temperatur zunehmen, so daß das Leuchten durch hinreichend tiefe Temperaturen „eingefroren" werden kann.

[2]) Nach der STOKESschen Regel ist die emittierte Strahlung meist langwelliger als die erregende. Es kommen jedoch auch Ausnahmen vor, allerdings nur geringfügige. Dafür bringt später Fig. 2g ein Beispiel.

[3]) Zahlreiche Metalle mit nur teilweise aufgefüllten inneren (*d*- und *f*-) Elektronenschalen. — Die in der Tabelle eingeklammerten Ionen und Aktivatoren sind von geringerer Bedeutung.

Bedeutung verloren hat. Seine Herstellung ist charakteristisch für die meisten Phosphore. Man brennt ein Gemisch von 1 g ZnS, 10^{-4} g Cu eines Kupfersalzes, $5 \cdot 10^{-2}$ g NaCl und $5 \cdot 10^{-2}$ g MgF_2 10 min bei 1000° C.

Chemisch reines ZnS ist kein Phosphor, der geringe Zusatz eines Cu-Salzes[1]) ist notwendig. Die Erkenntnis, daß einem Stoff geringe Mengen solcher *Aktivatoren* zugesetzt werden müssen, um ihn zu einem Phosphor zu machen — in extremen Fällen haben bereits 10^{-5} Gew.-% einen merklichen Einfluß auf die Leuchteigenschaften —, ist wohl die wichtigste Entdeckung, die auf diesem Gebiet überhaupt gemacht worden ist [5]. Die Bedeutung des zweiten Zusatzes, der *Flußmittel* NaCl und MgF_2, war nicht ganz klar, da ihre Konzentration in großen Bereichen variiert werden kann und auch ein Ersatz durch zahlreiche andere Salze keinen nennenswerten Einfluß auf die Eigenschaften des fertigen Phosphors hat. Meistens wurde die Auffassung vertreten, daß die Diffusion des Aktivators zu dem auch bei der Brenntemperatur noch festen Grundmaterial durch die Einbettung in ein geschmolzenes Flußmittel erleichtert würde.

Eine für das Verständnis der Leuchtvorgänge wichtige spätere Entdeckung war der enge Zusammenhang zwischen der Phosphoreszenz und der lichtelektrischen Leitung an Sulfidphosphoren durch Gudden und Pohl [6]. Dieser Zusammenhang beweist das Auftreten freier Elektronen im erregten Phosphor und ist die Grundlage eines Modells, das kurz vor dem Kriege von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurde [7], [8], [9]. Es kann eine große Reihe von Beobachtungen gut beschreiben und wurde vor allem von Riehl und Schön ausführlich diskutiert [9], [3]. Bereits im einfachsten Fall erfolgt bei der Phosphoreszenz eine ganze Kette von Elektronenumlagerungen (Fig. 1). Bei der Anregung wird durch Lichtabsorption ein Aktivatoratom A ionisiert (1). Das abgespaltene Elektron diffundiert im Gitter, bis es von einer *Haftstelle H* vorläufig gebunden wird (2). In diesem Zustand ist der Phosphor erregt: das Elektron befindet sich in einem energetisch höheren Zustand als vor der Anregung, in dem Phosphor ist also Energie gespeichert. Das Elektron kann thermisch oder optisch durch Ultraroteinstrahlung wieder von der Haftstelle abgespalten werden (3)[2]). Es diffundiert wieder im Gitter und kann dabei mit einem ionisierten Aktivator unter Lichtemission rekombinieren (4). Darum bezeichnet man dieses Leuchten als *Rekombinationsleuchten* im Gegensatz zum *Zentrenleuchten*, das erst in den beiden letzten Paragraphen dieses Aufsatzes mit behandelt wird (lediglich in Tabelle 1 sind auch solche Phosphore mit aufgeführt). In „chemischer" Schreibweise hat man also

$$\left.\begin{array}{l}\text{a) im Grundzustand:}\\ \quad\text{neutrale Aktivatoren } A\text{, neutrale Haftstellen } H;\\ \text{b) bei der Erregung:}\\ \qquad A + h\nu_1 \rightarrow A^+ + e^-;\ e^- + H \rightarrow H^-;\\ \text{c) im erregten Zustand:}\\ \quad\text{positive Aktivatoren } A^+\text{, negative Haftstellen } H^-;\\ \text{d) beim Nachleuchten (bzw. Ausleuchten):}\\ \qquad H^-(+h\nu_2) \rightarrow H + e^-;\ e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu_3.\end{array}\right\} \quad (1)$$

Die Aktivatoren, deren große Bedeutung experimentell gefunden worden war, bekommen in diesem Modell eine angemessene Aufgabe. Jedoch erfordert das Modell noch eine zweite Art von Störstellen — Haftstellen, die die Elektronen vorläufig binden können —, über deren Natur keine experimentell gesicherten Vorstellungen existierten. — Das war in ganz großen Zügen der Stand der Kenntnisse etwa zu Beginn des Krieges.

1. *SrS- und ZnS-Phosphore mit zwei Aktivatoren.*

Während des Krieges sind in allen kriegführenden Ländern zahlreiche Untersuchungen an Phosphoren gemacht worden, weil für die Leuchtschirme von Braunschen Röhren und Bildwandlern (die in der Funkmeßtechnik und für Ultrarot-Ortungsverfahren gebraucht wurden) Leuchtstoffe mit den verschiedensten Eigenschaften erforderlich waren. Der wissenschaftliche Nutzen der meisten dieser Arbeiten ist zwar relativ gering. Einen entscheidenden Fortschritt bedeuten jedoch die Arbeiten über Phosphore mit zwei Aktivatoren, die in Fortführung älterer Arbeiten [10], [11] über die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Aktivatoren von Brauer in München [12] und etwas später, aber anscheinend unabhängig von ihm, auch an mehreren anderen Stellen gemacht wurden [13], [14]. Durch diese neuen Arbeiten wurde eine Gruppe von Phosphoren entwickelt, an der die elektrischen und optischen Erscheinungen, die mit der Phosphoreszenz verknüpft sind, besonders übersichtlich und vollständig beobachtet werden konnten. Ein Beispiel für solch einen Phosphor) ist das mit den zwei Aktivatoren Eu und Sm gleichzeitig aktivierte SrS, für das im folgenden die Bezeichnung SrS : Eu,Sm benutzt wird.

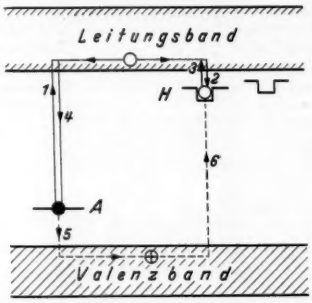

Fig. 1. Energieschema der Phosphoreszenz. Die Abszisse ist eine Ortskoordinate, die Ordinate eine Energieskala. Dargestellt sind die Energieterme der Elektronen des Kristallgitters. Das Valenzband ist das quasikontinuierliche Energiespektrum der gebundenen Elektronen des idealen Kristalles und entspricht dem höchsten besetzten Energieterm eines einzelnen Atoms. Das Leitungsband wird von den Energietermen freier Elektronen gebildet und entspricht dem tiefsten unbesetzten Term eines Atoms. Diese beiden Energiebänder erstrecken sich über den ganzen Kristall und sind charakteristisch auch für das ungestörte Gitter. Daneben entstehen durch Störstellen zusätzliche, örtlich begrenzte Energieniveaus. Von diesen sind zwei eingetragen, die für die Elektronenumlagerungen bei der Phosphoreszenz wichtig sind: A ist das höchste besetzte Elektronenniveau des Aktivators, H das höchste besetzte Niveau der Haftstelle nach Anlagerung eines Elektrons im erregten Phosphor. Die Pfeile bezeichnen die Elektronenübergänge, die im Verlauf der Anregung und des Nachleuchtens erfolgen. In diesem einfachen Schema erfolgen die Lichtabsorption und die Emission an der gleichen Stelle. Es gibt auch kompliziertere Anregungsmechanismen, bei denen die Energie von der Stelle der Absorption zu einem entfernten Emissionszentrum wandert. Beispiele sind die Grundgitteranregung und die Sensibilisierung für Anregung in bestimmten Wellenlängenbereichen durch Zusatz eines Sensibilisators, der die erregende Strahlung absorbiert und die aufgenommene Energie fortleitet, aber sonst keine Aufgabe zu erfüllen hat.

Seine optischen Eigenschaften sind in der Fig. 2 zusammengestellt und in der Satzbeschriftung im einzelnen erläutert. Zur Vervollständigung enthält die Fig. 3 die Ausleuchtungs- und Emissionsbanden von anderen doppelt aktivierten SrS-Phosphoren, die die aus der Fig. 2 sich ergebenden Schlußfolgerungen nur noch erhärten.

Diese Beobachtungen lassen wohl nur eine einfache Deutung zu: Im SrS:Eu,Sm-Phosphor wird durch die Anregung ein Elektron vom Eu abgespalten und im erregten Zustand am Sm als Haftstelle gebunden. Das Eu übernimmt also in diesem Phosphor die Funktion des Aktivators und wird als Hauptaktivator bezeichnet. Das Sm liefert die Haftstellen und heißt Hilfs- oder auch Koaktivator. Spektroskopische und thermodynamisch-energetische Abschätzungen sowie neue experimentelle Ergebnisse [12a] machen es wahrscheinlich, daß das Eu als zweiwertiges, das Sm dagegen als dreiwertiges Ion in das SrS eingebaut werden. Damit erhält das allgemeine Schema der Fig. 1 einen ganz konkreten Inhalt, und die allgemeinen Reaktionsgleichungen (1) können mit bestimmten chemischen Symbolen geschrieben werden:

[1]) ZnS kann außer durch Cu auch durch eine Reihe anderer Metalle aktiviert werden, unter anderem auch durch stöchiometrisch überschüssiges Zn. Solch einen Fall bezeichnet man als *Selbstaktivierung*.

[2]) Die optische Abspaltung des Elektrons von der Haftstelle bezeichnet man als *Ausleuchten*, weil der Phosphor infolge der Ultrarotbestrahlung stärker leuchtet. Daneben kann in manchen Phosphoren die Erregung durch Ultrarotbestrahlung beseitigt werden, ohne daß der Phosphor zusätzlich leuchtet, man spricht dann von *Tilgung*. Es ist aber nicht sicher, ob auch sie durch einen Elektronenübergang (3) verursacht wird. Die thermische Elektronenabspaltung verursacht das gewöhnliche Nachleuchten des erregten Phosphors. Verstärkt man sie durch erhöhte Temperaturen, so spricht man von *Ausheizen*.

[3]) Diese Phosphore dienen zum Nachweis ultraroter Strahlung mit Hilfe ihrer ausleuchtenden Wirkung.

a) im Grundzustand:

$$Eu^{++},\ Sm^{+++};$$

b) bei der Erregung:

$$Eu^{++} + h\nu_1 \rightarrow Eu^{+++} + e^-;\ e^- + Sm^{+++} \rightarrow Sm^{++};$$

c) im erregten Zustand:

$$Eu^{+++},\ Sm^{++}.$$

d) beim Nachleuchten (bzw. Ausleuchten):

$$Sm^{++}(+h\nu_2) \rightarrow Sm^{+++} + e^-;\ e^- + Eu^{+++} \rightarrow Eu^{++} + h\nu_3. \qquad (2)$$

Indessen ist dieses Gleichungssystem, das durch Einsetzen der chemischen Symbole direkt aus (1) folgt, noch vereinfacht. Nach der optischen Anregung muß das Elektron auch Wärmeenergie vom Gitter übernehmen, um ganz von dem Atomrumpf abgespalten zu werden; die optischen Elektronenabspaltungen erfolgen also in zwei Schritten (Fig. 2f). Eine weitere Vereinfachung betrifft die chemischen Symbole. Man hat in einem Phosphor nicht isolierte Ionen, wie etwa bei Reaktionen in verdünnten Lösungen, sondern die ganze Gitterumgebung ist an den Umsetzungen beteiligt, weil die Umladung irgend eines Gitterbausteines auch die Gleichgewichtslagen der Nachbarn beeinflußt. Ein bestimmtes chemisches Symbol bedeutet also hier stets das betreffende Ion unter Einschluß seiner Umgebung, und ein Ladungsaustausch, etwa $Eu^{++} + Sm^{+++} \rightarrow Eu^{+++} + Sm^{++}$ infolge der Erregung, bedeutet dementsprechend einen Ladungsaustausch zwischen den betreffenden Gitterbereichen, nicht notwendig zwischen den angegebenen Ionen selbst. Dieser Vorbehalt muß hier gemacht werden, denn die in Fig. 2 dargestellten Messungen liefern zu dieser Frage keinen Beitrag. — Daß die optischen Elektronenabspaltungen in einem Kristall so oft in zwei Schritten erfolgen, dürfte übrigens auch wohl nur durch eine Mitwirkung der Gitterumgebung erklärt werden können. Es wäre doch sehr überraschend, wenn in den zahllosen Fällen dieser Art das Elektron im angeregten Zustand immer gerade mit einer Energie von der Größenordnung einiger kT an das Ion gebunden würde. Außerdem müßten die Elektronen dann durch eine kurzwelligere Strahlung, also stärkere Anregung, von den Störstellen abgespalten werden können.

Während der Erregung und während des Nachleuchtens bewegen sich freie Elektronen im SrS-Gitter. Diese müssen eine elektrische Leitfähigkeit hervorrufen, die man als lichtelektrische Leitfähigkeit zu bezeichnen hat, da sie als Folge der Erregung des Phosphors entstanden ist. Sie konnte durch qualitative Beobachtungen bei diesen Phosphoren auch nachgewiesen werden. Quan-

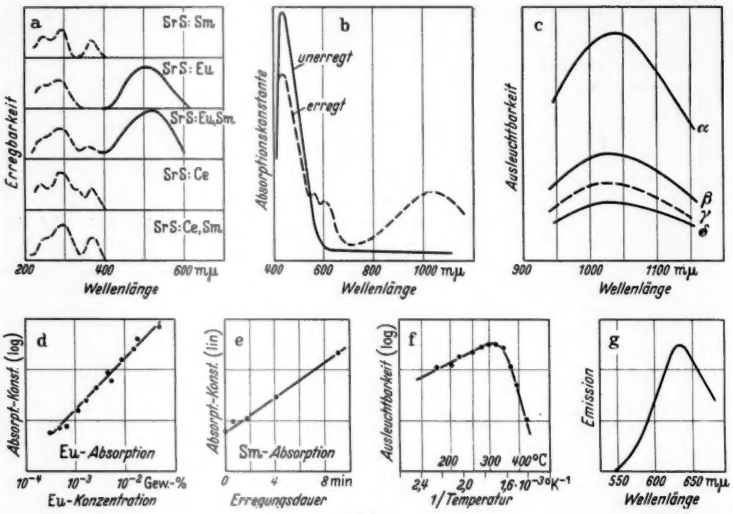

Fig. 2.

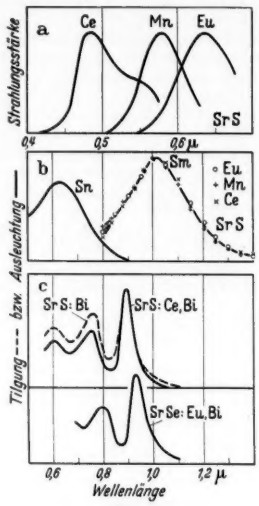

Fig. 3.

Fig. 2a—g. Optische Eigenschaften eines SrS:Eu,Sm-Phosphors mit 0,003 Gew.-% Eu und 0,01 Gew.-% Sm. Im Teilbild a ist die spektrale Verteilung der Erregbarkeit von fünf verschiedenen SrS-Phosphoren dargestellt, und zwar bezogen auf gleiche Leistung der einfallenden Strahlung. Bei allen Phosphoren ist die Erregungsverteilung im ultravioletten Spektralbereich ähnlich, die beiden mit Eu aktivierten Phosphore besitzen außerdem eine ausgeprägte Erregungsbande im sichtbaren Spektralbereich (die Erregungsverteilung im ultravioletten Spektralbereich wurde nur roh gemessen, darum sind hier die Kurven gestrichelt). Wie Teilbild b zeigt, fällt diese Erregungsbande mit einer Absorptionsbande zusammen, deren Höhe proportional der Eu-Konzentration im Phosphor ist (Teilbild d). Bei der Erregung wird diese Absorption erniedrigt, gleichzeitig entsteht eine neue, die im unerregten Phosphor nicht vorhanden war, mit einem Maximum im ultraroten Spektralbereich (Teilbild b). Es wird um so höher, je stärker der Phosphor erregt wird (Teilbild e). Die Höhe und Lage dieser Absorption hängt eindeutig vom Sm-Gehalt ab, wofür Fig. 3 experimentelle Belege liefert. Die ultrarote Sm-Absorption fällt nun ihrerseits zusammen mit der spektralen Verteilung der ausleuchtenden Wirkung von Ultrarotstrahlung auf den erregten Phosphor (Teilbild c). Das Teilbild c zeigt weiter, daß diese Verteilung einem einheitlichen Zentrum zuzuschreiben ist, denn die Kurve verändert auch nach verschiedenen Vorbehandlungen ihre Gestalt nicht: α, β, δ = spektrale Verteilung 1 min, 90 min bzw. 16 Std nach der Erregung, γ = spektrale Verteilung nach teilweisem Ausleuchten mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 900 mμ, alle Kurven gemessen bei gleicher Anfangserregung und bezogen auf gleiche Leistung der einfallenden Strahlung. — Es ist eine bis jetzt noch nicht befriedigend erklärte Eigentümlichkeit zahlreicher optisch erzwungener Elektronenumlagerungen in Kristallen, daß außer der optischen Anregungsenergie auch noch Wärmeschwingungen des Gitters notwendig sind. Teilbild f zeigt das für die Ausleuchtung des erregten Phosphors. Die Ausleuchtbarkeit nimmt zunächst mit wachsender Temperatur proportional einer Exponentialfunktion $\exp(-\varepsilon/kT)$ mit einer Aktivierungsenergie $\varepsilon = 0{,}2$ eV zu. Erst bei relativ hohen Temperaturen überlagert sich diesem Anstieg der Ausbeute ein Abfall, weil dann in zunehmender Anzahl auch strahlungslose Übergänge erfolgen. — Schließlich ist im Teilbild g das Emissionsspektrum des leuchtenden Phosphors dargestellt, das auch für eine Reihe anderer mit Eu aktivierter Phosphore charakteristisch ist. Man erhält es sowohl beim Ausleuchten des Phosphors mit Ultrarotbestrahlung, wie auch beim gewöhnlichen Nachleuchten und beim Ausheizen des erregten Phosphors, hier allerdings mit geringerer Ausbeute. Eine Emission des Sm wird dagegen in keinem Fall beobachtet. Der Phosphor kann mit jeder Wellenlänge erregt oder ausgeleuchtet werden, die im Bereich der Erregungs- bzw. Ausleuchtungsbande liegt. In der Emission erscheint aber immer die gesamte breite Bande. Ihr kurzwelliger Ausläufer überschneidet sich hier mit dem langwelligen Ausläufer der Erregungsbande. Darum ist bei sehr langwelliger Erregung ein Teil des emittierten Lichts kurzwelliger als das erregende („anti-Stokessche Phosphoreszenz").

Fig. 3a—c. Man kann im SrS:Eu,Sm-Phosphor sowohl den Hauptaktivator Eu wie den Hilfsaktivator Sm durch verschiedene andere Metalle ersetzen (Eu durch Mn, Ce oder Pr; Sm durch Sn, Bi oder Pb; im letzten Fall kann auch Sm als Hauptaktivator benutzt werden) und erhält dann Phosphore mit durchweg ähnlichen Eigenschaften. Bei verschiedenen Hauptaktivatoren erhält man verschiedene Emissionsspektren (Fig. 3a), aber gleiche spektrale Verteilung der Ausleuchtung (Beispiel Sm in Fig. 3b). Umgekehrt erhält man bei gleichem Hauptaktivator, aber verschiedenen Hilfsaktivatoren die gleiche Emission, aber verschiedene Ausleuchtungsspektren (Fig. 3b und c). Bi, das als Hilfsaktivator wirken kann, ist durch seine charakteristische Spektralkurve leicht zu erkennen. Das gleiche Spektrum, durch das Bi als Hilfsaktivator in SrS:Ce,Bi nachgewiesen wird, findet man als Tilgungsspektrum in dem nur mit Bi aktivierten SrS:Bi und als Ausleuchtungsspektrum im SrSe:Eu,Bi, hier allerdings nach etwas längeren Wellen verschoben, weil die Gitterkonstante und die Dielektrizitätskonstante des SrSe größer sind als die des SrS (Fig. 3c).

titative Messungen sind jedoch nicht gemacht worden, weil die Phosphore nur in Form von Pulvern vorliegen und einwandfreie elektrische Messungen darum kaum möglich sind.

Man kann, wie schon Fig. 3 zeigte, Eu und Sm im SrS durch andere Aktivatoren ersetzen und erhält dann Phosphore mit durchweg ähnlichen Eigenschaften. In einer Hinsicht unterscheidet sich jedoch der SrS:Eu, Sm-Phosphor von den übrigen, die man auf diese Weise erhält. Während man beim SrS:Eu, Sm beim Ausleuchten des Phosphors und beim Ausheizen nur eine Eu-Emission erhält, emittieren die übrigen Phosphore beim Ausleuchten das Spektrum des Hauptaktivators, beim Ausheizen dagegen das Spektrum des Hilfsaktivators (Fig. 4). Zur Erklärung dieser Beobachtung muß das Modell der Fig. 1 erweitert werden. Die Erregung des Phosphors kann nicht nur dadurch beseitigt werden, daß ein Elektron von der negativ geladenen Haftstelle abdissoziiert und dieses sich mit dem ionisierten Aktivator vereinigt. Es gibt noch eine zweite Möglichkeit: Der ionisierte Aktivator übernimmt ein gebundenes Elektron aus dem Gitterverband des SrS. Diese Elektronendefektstelle diffundiert dann im Gitter und wird gelegentlich von dem Elektron einer negativen Haftstelle aufgefüllt, wenn sie nämlich zufällig in deren Wirkungsbereich gelangt. Solch ein Leitungsmechanismus ist als Defektleitung bei den Halbleitern lange bekannt [*15*] und muß darum auch grundsätzlich in den Kristallgittern der Phosphore möglich sein. Formal beschreibt man ihn durch Abspalten eines positiven Defektelektrons von einem ionisierten Aktivator. Außer durch die Reaktionsfolge (1d) kann die Erregung demgemäß auch durch die Folge

$$A^+ \rightarrow A + e^+;\ e^+ + H^- \rightarrow H + h\nu_3' \qquad (1e)$$

beseitigt werden, die in Fig. 1 durch die gestrichelten Pfeile 5 und 6 dargestellt wird. Man beachte den Unterschied zwischen (1d) und (1e). Im ersten Fall wird das Licht bei einem Elektronensprung an dem Aktivator, im zweiten Fall bei einem (Defekt-) Elektronensprung an der Haftstelle emittiert. Man hat also zwei völlig verschiedene Spektren zu erwarten.

Mit diesen Überlegungen lassen sich die Unterschiede zwischen dem SrS:Eu, Sm-Phosphor und den übrigen ohne weiteres deuten [*16*]. Im SrS:Eu, Sm-Phosphor werden das Ausheizen und das Ausleuchten durch die gleichen Reaktionsfolgen (2d) beschrieben, bei den übrigen muß man sie dagegen durch zwei verschiedene ersetzen, beispielsweise beim SrS:Mn, Sm-Phosphor durch

$$\left.\begin{array}{l} \text{d) beim Ausleuchten:} \\ Sm^{++} + h\nu_2 \rightarrow Sm^{+++} + e^-;\ e^- + Mn^{+++} \rightarrow Mn^{++} + h\nu_3; \\ \text{e) beim Ausheizen:} \\ Mn^{+++} \rightarrow Mn^{++} + e^+;\ e^+ + Sm^{++} \rightarrow Sm^{+++} + h\nu_3'. \end{array}\right\} \quad (2)$$

Ob beim Ausheizen des erregten Phosphors ein Elektron von der Haftstelle oder ein Defektelektron vom Aktivator abgespalten wird, hängt offenbar davon ab, welcher Prozeß die größere Energie erfordert, also nach Fig. 1 ob der Term A näher am Valenzband oder der Term H näher am Leitfähigkeitsband liegt. Nun zeigen die Emissionsspektren (Fig. 3a), daß der Term A in dem mit Eu aktivierten SrS am höchsten liegt. Die beobachteten Unterschiede können also zwanglos von dem erweiterten Modell erklärt werden.

Die eindeutige chemische Identifizierung der Aktivatoren und Haftstellen in wenigstens einer Gruppe von Phosphoren wird mit Recht als ein besonders wichtiges Ergebnis der Phosphoreszenzforschung bewertet. In neuen, zum Teil noch unveröffentlichten Untersuchungen aus den Philips Laboratorien von Hoogenstraaten, Klasens, Kröger u. a. [*17*] sind als höchst willkommene Ergänzung ähnliche Ergebnisse an ZnS-Phosphoren gewonnen worden, und dabei ist auch die Bedeutung des Flußmittels in ein neues Licht gerückt worden. Es konnte nämlich gezeigt werden:

1. Die Haftstellen in einem ZnS-Phosphor, der in üblicher Weise mit einem Flußmittel hergestellt und mit Cu, Ag, Au, Sn oder stöchiometrisch überschüssigem Zn aktiviert wird, sind identisch und entstehen unter Mitwirkung des Sauerstoffs aus der Atmosphäre, der irgendwie in das ZnS-Gitter eingebaut wird. Ohne Anwendung eines Flußmittels erhält man dagegen trotz Anwesenheit der Aktivatoren und des Sauerstoffs keinen Phosphor.

2. Wenn man bei der Herstellung des Phosphors jeden Sauerstoff sorgfältig vermeidet, entstehen Phosphore mit anderen Haftstellen, die charakteristisch für das Anion des Flußmittels (Cl^- oder Br^-) sind.

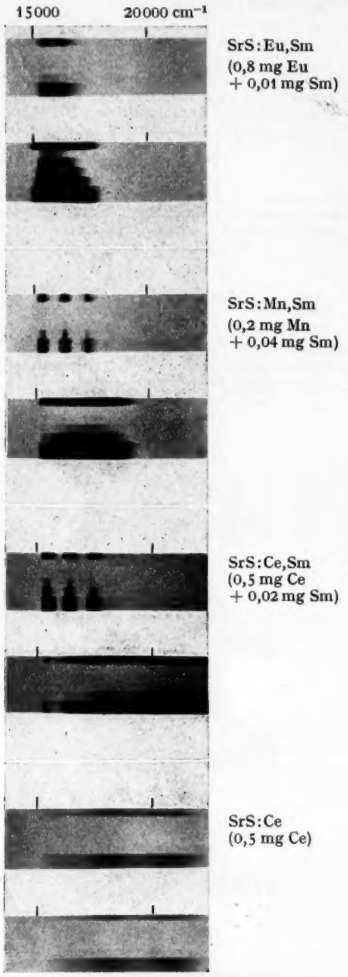

Fig. 4. Emissionspektren von SrS-Phosphoren, die in üblicher Weise durch 9 min langes Glühen des Ausgangsgemisches in einer Schwefeldampfatmosphäre bei 1000°C hergestellt worden waren. Die bei den verschiedenen Phosphoren angegebenen Aktivatormengen sind auf 1 g SrS + 0,03 g CaF_2 (Grundmaterial + Flußmittel) bezogen. Die Spektren wurden durch einen Stufenkeil aus Grauglas photographiert, so daß der unterste Streifen in jeder Aufnahme von der vollen Strahlungsleistung geschwärzt wurde, die darüber folgenden nur von der im Verhältnis $1:\frac{1}{2}:\frac{1}{4}\ldots$ geschwächten. Der schmale oberste Streifen wurde dagegen wieder von der ungeschwächten Strahlung getroffen. Für jeden Phosphor sind zwei Spektren abgebildet, das obere wurde durch Ausheizen des Phosphors, das untere durch Ausleuchten mit Ultrarot nach jeweils gleich starker Erregung erhalten.

3. Man kann Phosphore mit den gleichen Eigenschaften wie unter 2. herstellen, wenn man das Flußmittel fortläßt, dafür aber der umgebenden Atmosphäre Cl oder Br zusetzt.

4. Man erhält ohne Anwendung eines Flußmittels und ohne Cl oder Br in der umgebenen Atmosphäre ebenfalls gute Phosphore, wenn man einen zweiten Aktivator, und zwar ein dreiwertiges Element — es ist beinahe gleichgültig, welches — in das ZnS einbaut.

5. Man erhält dagegen keinen Phosphor, wenn bei der Herstellung nur ZnS und der erste Aktivator benutzt werden.

Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	(a)	Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	(b)
K^+	Cl^-	K^+	e^-	K^+		K^+	Cl^-	K^+	e^-e^-	K^+	
Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-		Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	
K^+	e^-	K^+	Cl^-	K^+		K^+		K^+	Cl^-	K^+	
Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-		Cl^-	K^+	Cl^-	K^+	Cl^-	

Fig. 5. Modell der Farbzentren und der Erregung von Alkalihalogenidkristallen. Ein Farbzentrum ist ein Elektron, das ein Halogenion ersetzt. Da das Elektron von den benachbarten Kationen angezogen wird, erfüllt es im zeitlichen Mittel im Kristall näherungsweise einen würfelförmigen Bereich der Kantenlänge d (d = Gitterkonstante). Schon dieses einfache Modell (Elektron in einem „Potentialkasten") liefert die Absorptionsfrequenzen der Farbzentren in überraschend guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten [19][1]). — Bei der Erregung wird ein Elektron von einem Farbzentrum unter Zurücklassung einer Halogenionenleerstelle entfernt und von einem zweiten Farbzentrum unter Bildung eines F′-Zentrums gebunden (vgl. Fig. 6).

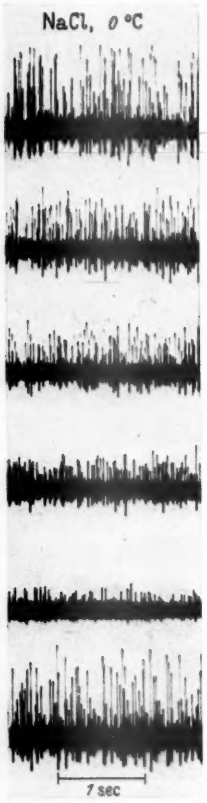

Fig. 6. Diese Figur stellt eine neue Messung dar, die neben zahlreichen älteren optischen und elektrischen Messungen beweist, daß die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle Haftstellen für freie Elektronen sind [20]. In einem NaCl-Kristall wurden durch Röntgenbestrahlung verschiedene Farbzentrenkonzentrationen erzeugt und dann die in ihm durch α-Strahlen eines ThB-Präparates ausgelösten Stromimpulse registriert. Der von einem α-Teilchen erzeugte Impuls ist der Farbzentrenkonzentration umgekehrt proportional, also binden die Farbzentren die von den α-Teilchen ausgelösten freien Elektronen.

[1]) Für die Grundschwingung des Elektrons in dem Potentialkasten ist die DE BROGLIE-Wellenlänge des Elektrons $\lambda = 2d$ (d = Gitterkonstante), für die erste angeregte $\lambda = d$. Mit den Beziehungen *Impuls* $p = h/\lambda$ und *Energie* $E = p^2/2m$ erhält man daraus die Absorptionsfrequenz $\nu = (E_1 - E_0)/h = 3h/8m\,d^2$, also $\nu d^2 = \text{const.}$ Diese Beziehung ist an 12 Alkalihalogenidkristallen gefunden. Die Konstante $3h/8m$ ist nur etwa 25% größer als die gemessene.

Beachtet man, daß die Hauptaktivatoren Cu, Ag, Au, Sn und Zn ausnahmslos einwertig im Gitter eingebaut sein müssen, denn sie sollen ja bei der Anregung noch ein Elektron abgeben können, so gewinnt man aus diesen Beobachtungen ein ganz neues Bild der ZnS-Phosphore. In einen ZnS-Kristall können die einwertigen Aktivatoren allein überhaupt nicht eingebaut werden, weil dadurch die elektrische Neutralität im Kristall gestört würde. Ein Einbau gelingt nur durch gleichzeitigen Einbau einer gleichgroßen Anzahl dreiwertiger Kationen (4) oder einwertiger Anionen, die aus der umgebenen Atmosphäre (3) oder aus dem Flußmittel (2) stammen können, denn nur so kann die elektrische Neutralität des Gitters gewährt werden. Diese zur Ladungskompensation notwendigen Fremdionen sind gleichzeitig Haftstellen für freie Elektronen. Das ist leicht einzusehen, denn an ihrem Ort fehlt ja, verglichen mit dem ungestörten Gitter, eine negative Ladung. Es ist allerdings nicht sicher, ob sie die einzigen Haftstellen sind. Die Beobachtungen

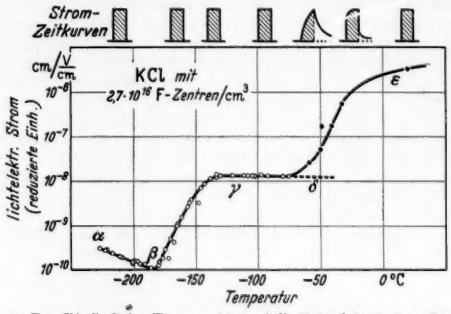

Fig. 7. Der Einfluß der Temperatur auf die lichtelektrischen Ströme in verfärbten Alkalihalogeniden [21]. Als Ordinate ist eine Größe aufgetragen, die dem Strom direkt proportional ist, nämlich

$$\eta \cdot \frac{\text{mittlerer Weg der Elektronen in Feldrichtung}}{\text{elektrische Feldstärke}}$$

$$\left(\eta = \frac{\text{Anzahl der von Farbzentren abgespaltenen Elektronen}}{\text{Anzahl der von Farbzentren absorbierten Lichtquanten}}\right).$$

Im oberen Teil des Bildes ist schematisch der zeitliche Verlauf der lichtelektrischen Ströme nach dem Ein- und Ausschalten der Bestrahlung dargestellt.

über den Einfluß des Sauerstoffs zeigen, daß das nicht der Fall ist. Zweifellos sind auch in die sauerstoffhaltigen ZnS-Phosphore einwertige Anionen zur Ladungskompensation eingebaut, denn das Flußmittel war ja auch zur Präparation dieser Phosphore notwendig (1). Trotzdem bildet jetzt der Sauerstoff die Haftstellen. Man kann sich wieder leicht überlegen, daß Sauerstoff im ZnS-Gitter dazu in der Lage ist. Ein kleines O^{--}-Ion an Stelle eines großen S^{--}-Ions deformiert das Gitter in der Weise, daß sich die benachbarten positiven Zn^{++}-Ionen von ihren Gleichgewichtslagen auf das O^{--}-Ion zu bewegen. Dadurch entsteht hier eine positive Raumladung und damit die Möglichkeit zur Bindung eines freien Elektrons. Es ist mit unseren jetzigen Kenntnissen aber leider wohl kaum möglich, auszurechnen, ob die O^{--}-Ionen oder die Cl^--Ionen freie Elektronen stärker binden, um so das Experiment theoretisch zu bestätigen.

Diese Ergebnisse an ZnS-Phosphoren wurden durch eine sorgfältige chemische Kontrolle der Herstellungsbedingungen und durch eine thermische Analyse der Haftstellen, die später im Abschnitt über Thermolumineszenz genauer behandelt wird, gewonnen. Die zugehörigen optischen und elektrischen Messungen stehen noch aus, auf Grund älterer und unvollständiger Messungen sind jedoch keine grundsätzlichen Unterschiede zum SrS:Eu, Sm-Phosphor zu erwarten.

2. *Lichtelektrische Leitung und Photographie.*

Nachdem der Mechanismus der Phosphoreszenz an Phosphoren mit zwei Aktivatoren auch in Einzelheiten klargestellt worden ist, werden die Parallelen zur lichtelektrischen Leitung und damit auch zum photographischen Prozeß ganz offenbar. Das beweist ohne weiteren Kommentar Tabelle 2, in der dem Phosphor SrS:Eu,Sm

Tabelle 2. *Eigenschaften von verfärbten Alkalihalogeniden und von doppelt aktivierten Phosphoren.*

KCl:K	SrS:Eu,Sm
Der K-Überschuß im	Der Eu-Zusatz zum

Grundmaterial verursacht eine charakteristische Absorptionsbande,

die F-Bande, erzeugt durch Elektronen in Cl^--Leerstellen des Gitters (Fig. 5).	erzeugt durch Eu^{++}-Ionen, die Sr^{++}-Ionen auf normalen Gitterplätzen substituieren.

Durch Lichteinstrahlung in diese Bande wird die Absorption erniedrigt. Gleichzeitig wird der Kristall erregt, und dadurch entsteht bei größeren Wellenlängen eine Erregungsbande,

die F'-Bande, erzeugt durch je zwei Elektronen in einer Cl^--Leerstelle des Gitters (Fig. 5, 6).	erzeugt durch Sm^{++}-Ionen, die ebenfalls Sr^{++}-Ionen auf normalen Gitterplätzen substituieren.

Die Erregung läßt sich daher durch die symbolischen Umsetzungsgleichungen

$F + h\nu \rightarrow Cl^- \square + e^-$, $e^- + F \rightarrow F'$	$Eu^{++} + h\nu \rightarrow Eu^{+++} + e^-$, $e^- + Sm^{+++} \rightarrow Sm^{++}$

beschreiben.

Die Erregung ist bei tiefen Temperaturen ($T < T_\gamma$ in Fig. 7) nur mit sehr geringer Ausbeute möglich[1]). Offenbar ist eine Mitwirkung der Wärmeschwingungen des Gitters notwendig, um das Elektron nach der Lichtabsorption endgültig vom Aktivator F bzw. Eu^{++} abzuspalten.

Bei höheren Temperaturen ($T_\gamma < T < T_\delta$) erfolgt die Erregung mit voller Quantenausbeute. Die abgespaltenen Elektronen werden jedoch nach kurzer Zeit in Haftstellen F' bzw. Sm^{++} gespeichert, von denen sie bei diesen Temperaturen nicht wieder abdissoziieren können. Infolgedessen

können lichtelektrische Ströme nur während der Belichtung gemessen werden. Eine merkliche Trägheit	leuchtet der Phosphor nur während der Erregung. Ein merkliches Nachleuchten

ist trotz der Energiespeicherung durch Elektronen in Haftstellen nicht vorhanden (*unterer Momentanzustand* in der LENARDschen Bezeichnungsweise).

Bei noch höheren Temperaturen ($T_\delta < T < T_\varepsilon$) werden die Elektronen nach der Erregung thermisch von den Haftstellen abgespalten. Sie können sich eine Weile frei im Gitter bewegen, mehrfach an Haftstellen angelagert und wieder abgespalten werden, bis sie schließlich an einem ionisierten Aktivator, nämlich

einer Cl^--Leerstelle unter Rückbildung eines F-Zentrums	einem Eu^{+++}-Ion

endgültig festgelegt werden. Infolgedessen

trägt jedes einzelne Elektron jetzt sehr viel mehr zu den lichtelektrischen Strömen bei als bei tiefen Temperaturen (thermisch verlängerte Schubwege). Außerdem folgen die Ströme	leuchtet der Phosphor auch nach der Erregung (*Dauerzustand*). Die Strahlungsstärke folgt also

den Belichtungsänderungen nur träge.

Bei optischer Abspaltung der Elektronen von den Haftstellen ist die Ausbeute für den Übergang

$F' \rightarrow F$	$Sm^{++} + Eu^{+++} \rightarrow Sm^{+++} + Eu^{+}$

gering, da ein abgespaltenes Elektron meist zunächst wieder an anderen Haftstellen festgelegt wird.

Bei sehr hohen Temperaturen ($T > T_\varepsilon$) können die Elektronen nicht mehr in den Haftstellen gebunden werden. Lichtelektrische Leitung und Lumineszenz folgen den Bestrahlungsänderungen trägheitslos. (*Oberer Momentanzustand*).

als lichtelektrischer Leiter das durch einen geringen Kaliumüberschuß verfärbte KCl, in der hier benutzten Symbolik also KCl:K, gegenübergestellt ist[2]).

Beide Stoffe unterscheiden sich nur in einigen unwesentlichen Punkten: Im KCl werden die Elektronen von den Haftstellen bereits bei −50° C abgespalten, im SrS:Eu,Sm dagegen erst bei +370° C. Die Wiedervereinigung der Elektronen mit den ionisierten Aktivatoren erfolgt im KCl ohne, im SrS mit Lichtemission. Im KCl übernimmt das überschüssige K sowohl die Rolle der Aktivatoren wie die der Haftstellen. Die zwei zuerst genannten Unterschiede sind für diese Betrachtungen völlig belanglos: Es ist fast selbstverständlich, daß verschiedenartige Haftstellen Elektronen mit verschiedener Energie binden; und strahlungslose Übergänge spielen auch in Phosphoren eine große, wenn auch unerwünschte Rolle (vgl. Fig. 2f). Interessant ist dagegen, wie das überschüssige K im KCl beide Funktionen übernehmen kann. Als Aktivator liefert es ein Elektron unter Zurücklassung einer Cl^--Ionenlücke, die im Gitterverband eine positive Überschußladung darstellt. Als Haftstelle bindet es ein zweites Elektron, wodurch ein F'-Zentrum mit einer negativen Überschußladung entsteht. Man sollte nicht übersehen, daß auch in Phosphoren ähnliche Mechanismen vorliegen können. Ein Ladungswechsel einer Störstelle um *zwei* Elementarladungen ist in einem Kristallgitter durchaus möglich, wie das Beispiel der F-Zentren beweist.

An die ebenfalls ganz ähnlichen Verhältnisse beim photographischen Prozeß in Silberhalogeniden braucht nur erinnert zu werden, da PICK vor kurzem ausführlich darüber berichtet hat [22]. Reine Silberhalogenide sind fast unempfindlich gegen Licht, sie werden erst durch einen Zusatz von Ag_2S sensibilisiert. Das S^{--}-Ion entspricht dem Aktivator der Phosphore. Von ihm wird bei der Belichtung ein Elektron abgespalten und an eine den F-Zentren der Alkalihalogenide ähnliche Haftstelle angelagert. Daraus entsteht über einige von allein ablaufende Zwischenschritte der Entwicklungskeim des latenten Bildes. Das latente Bild entspricht also dem erregten Phosphor. Es kann auch auf die gleiche Weise zerstört werden wie der Anregungszustand, obwohl das beim latenten Bild ja meist nicht erwünscht ist: Durch einfaches Abwarten, durch Erwärmen und durch Ultrarot-Beleuchtung (HERSCHEL-Effekt). Das sind zweifellos Analoga zum Nachleuchten, zum Ausheizen und zum Ausleuchten eines erregten Phosphors. Selbst das Phosphoreszenzlicht kann unter gewissen Bedingungen bei der Zerstörung des latenten Bildes beobachtet werden.

Von den Modellversuchen zum photographischen Prozeß, von denen die an Alkalihalogenidkristallen mit Zusätzen von Hydrid am bekanntesten geworden sind[3]), sollen hier kurz die weniger bekannten an lichtempfindlichen Gläsern beschrieben werden, die neuerdings auch für photographische Zwecke hergestellt werden[4]). Setzt man dem Schmelzfluß eines geeigneten Glases Fe^{+++}- und Mn^{++}-Ionen zu, so erhält man ein lichtempfindliches Glas, das durch Sonnenlicht purpurrot gefärbt wird. Diese Färbung wird durch die stark absorbierenden dreiwertigen Mn-Ionen erzeugt, die gemäß der Reaktionsfolge

$$Mn^{++} + h\nu \rightarrow Mn^{+++} + e^-;\ e^- + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$$

entstehen. Bei dieser als Solarisation schon lange bekannten Erscheinung wird die neue Absorption durch den Hauptaktivator erzeugt, der infolge der Anregung ein Elektron abgegeben hat. Dadurch unterscheidet sich dieses Beispiel von den vorhergehenden. Es beweist aber bereits, daß sich auch in einem Glas freie Elektronen bewegen können. In den neuen lichtempfindlichen Gläsern [23] ist die Analogie zum photographischen Prozeß der Silberhalogenide jedoch vollständig. Ihnen sind einwertige Metallionen zugesetzt, die durch Anlagerung eines Elektrons bei der Erregung neutralisiert werden. Die neutralen Atome absorbieren sichtbares Licht nur wenig, so daß das Bild zunächst latent ist wie auf der photographischen Platte. Es wird „physikalisch" entwickelt durch Tempern des Glases bei höheren Temperaturen. Entweder flocken dabei die neutralen Atome zu Kolloiden zusammen, die das Glas lebhaft färben, oder (bei anderen Glassorten) das Glas „entglast" an den Atomen als Keimen, d.h. es kristallisiert und wird dadurch milchig trübe. Einige erprobte Möglichkeiten sind mit den bereits behandelten Beispielen in Tabelle 3 zusammengestellt.

Allen Prozessen ist eines gemeinsam: ein Elektronenübergang von Elektronenspendern zu Haftstellen. Solche

[1]) Bei sehr niedrigen Temperaturen ($T_\alpha < T < T_\beta$) findet man wieder einen Anstieg der lichtelektrischen Ströme bei abnehmender Temperatur. Diese Ströme werden wahrscheinlich durch Farbzentrenassoziate, also kleine Alkalikolloide, verursacht, die durch die absorbierte Strahlung ebenfalls ionisiert werden können. Für den Vergleich mit dem Phosphor ist diese Komplikation belanglos.

[2]) Die durch einen Alkaliüberschuß – präziser: durch einen Halogenionenunterschuß, der elektrisch durch Elektronen neutralisiert wird (Fig. 5), – verfärbten Alkalihalogenide sind immer noch die am besten bekannten lichtelektrischen Leiter [18], weil bislang noch keine andere Stoffklasse gefunden worden ist, die dem Experimentator so günstige Bedingungen bietet: Bequeme Herstellung von Einkristallen mit beinahe beliebigen Zusätzen; einfacher optischer Nachweis der Zusätze durch charakteristische Absorptionen in dem besonders großen Durchlässigkeitsbereich der reinen Kristalle; einwandfreie elektrische Messungen an den Einkristallen; usw.

[3]) Der Hydridzusatz erzeugt im Ultravioletten eine Absorptionsbande. Lichtabsorption in dieser Bande führt bei Zimmertemperatur zur Bildung von sichtbaren Farbzentren mit einer Ausbeute von etwa 0,3. Das heißt, es entstehen 0,3 Farbzentren pro absorbiertes Lichtquant [18].

[4]) Corning Class Works, Corning, N. Y.

Tabelle 3. *Der Mechanismus der Erregung in verschiedenen Festkörpern.*

	Beispiel	Reaktionsmechanismus	
Phosphoreszenz	SrS:Eu,Sm	$Eu^{++} + h\nu \rightarrow Eu^{+++} + e^-$;	$e^- + Sm^{+++} \rightarrow Sm^{++}$
	ZnS:Cu,Al	$Cu^{+} + h\nu \rightarrow Cu^{++} + e^-$;	$e^- + Al^{+++} \rightarrow Al^{++}$
	ZnS:Cu,Cl	$Cu^{+} + h\nu \rightarrow Cu^{++} + e^-$;	$e^- + Cl^- \rightarrow Cl^{--}$
	KCl:Sn [24]	$(Sn^{++}Cl_4)^{--} + h\nu \rightarrow (Sn^{+++}Cl_4)^- + e^-$;	$e^- + K^+ \rightarrow K^\times$
Lichtelektrische Leitung	KCl:K	$F + h\nu \rightarrow Cl^- \square + e^-$;	$e^- + F \rightarrow F'$
	ZnO:Zn [25]	$Zn^{+} + h\nu \rightarrow Zn^{++} + e^-$;	...[1])
Photographischer Prozeß[2])	AgCl:S	$S^{--} + h\nu \rightarrow S^- + e^-$;	$e^- + (F) \rightarrow (F')$
	KCl:H	$H^- + h\nu \rightarrow H^\times + e^-$;	$e^- + Cl^- \square \rightarrow F$
Lichtempfindliches Glas	Glas:Mn,Fe	$Mn^{++} + h\nu \rightarrow Mn^{+++} + e^-$;	$e^- + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$
	Glas:Ce,Au	$Ce^{+++} + h\nu \rightarrow Ce^{++++} + e^-$;	$e^- + Au^{+} \rightarrow Au^\times$
	Glas:Cu (oder Ag)	$Cu^{+} + h\nu \rightarrow Cu^{++} + e^-$;	$e^- + Cu^{+} \rightarrow Cu^\times$

× = Neutralzeichen.

[1]) Nach neuen Untersuchungen [25a] sind auch im ZnO-Gitter Haftstellen vorhanden. Anscheinend werden sie durch stöchiometrisch überschüssigen Sauerstoff erzeugt [25b].

[2]) Beide Prozesse verlaufen tatächlich komplizierter. Im KCl:H entsteht z.B. keine lichtelektrische Leitfähigkeit. Wahrscheinlich diffundiert infolge der Anregung der ionisierte Aktivator $H^\times$ fort und hinterläßt dem Elektron eine Br^--Leerstelle als Haftstelle. Also statt des Elektrons bewegt sich der Aktivator.

Prozesse sind weder auf eine bestimmte Gitterstruktur noch auf eine bestimmte Bindungsart beschränkt. Man kennt sie in den überwiegend polaren NaCl-Gittern der Alkalihalogenide und in den komplizierten Gittern der Silikatphosphore, ferner in den ganz überwiegend homöopolar gebundenen Gittern der mit Kohlenstoff aktivierten BN- und SiS_2-Phosphore und in den Glasstrukturen der phosphoreszierenden und der lichtempfindlichen Gläser. Bei dieser weiten Verbreitung der Phosphoreszenz, die durch die Tabellen 1 und 3 bereits belegt wurde, erhebt sich die Frage, warum man Phosphoreszenz in manchen Körpern *nicht* beobachtet.

Zu einem Teil kann diese Frage von der Kristallchemie beantwortet werden. Ein Stoff, der das Grundmaterial für einen Phosphor sein soll, muß nämlich mehrere Bedingungen erfüllen: 1. Er muß Fremdatome als Aktivatoren in ausreichender Menge einbauen können, d.h. er muß eine hinreichende Tendenz zu kristallographischer Fehlordnung besitzen. 2. Die von den Aktivatoren abgespaltenen Elektronen müssen sich frei im Kristall bewegen können, um zu den Haftstellen zu gelangen. 3. Der Stoff darf nicht schon ohne vorherige Anregung freie Elektronen enthalten, denn dann wäre eine Energiespeicherung in Haftstellen nicht mehr möglich, d. h. der Stoff muß isolieren. Alle drei Bedingungen werden gleichzeitig erfüllt, wenn die Gitterbausteine mäßig stark polarisierbar sind. Das zeigt eine Betrachtung der nicht erwünschten Grenzfälle am schnellsten. Die Elektronenhülle wenig polarisierbarer Gitterbausteine wird durch die Wechselwirkung mit den Nachbarn nur wenig deformiert. Infolgedessen bilden sie gut geordnete Gitter. Ihre Tendenz zur Fehlordnung ist gering, und die Bewegung freier Elektronen wird durch die großen Potentialschwankungen im Gitter stark behindert. Diese Gitter erfüllen also nicht die ersten beiden Bedingungen, die dritte allerdings im allgemeinen recht gut. Umgekehrt ist es im anderen Grenzfall bei Gittern aus stark polarisierbaren Bausteinen. Eine Fehlordnung ist ohne großen Energieaufwand möglich, weil entstehende Raumladungen durch Änderung der Polarisation weitgehend kompensiert werden können. Aus dem gleichen Grund ist das Potential im Gitter gut ausgeglichen, und darum besitzen freie Elektronen eine große Beweglichkeit. Auch die dritte Bedingung wäre im allgemeinen erfüllt, wenn die Gitter stöchiometrisch zusammengesetzt wären. Wegen der leichten Fehlordnung neigen sie aber zu stöchiometrischer Unschärfe und werden dadurch zu Halbleitern.

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Phosphore bestätigen diese Überlegungen durchweg. Sie bestehen fast ausnahmslos aus Ionen mittlerer Polarisierbarkeit. Unter den Anionen überwiegen Sauerstoff und sauerstoffhaltige Komplexe sowie Schwefel bei weitem, unter den Kationen die Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems.

Diese Betrachtung vom Standpunkt der Kristallchemie läßt noch eine wichtige Frage offen. Man kann doch jeden beliebigen Körper bestrahlen und bei richtiger Wahl der Wellenlänge auch Strahlung absorbieren lassen. In jedem Fall werden primär Elektronen angeregt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand sollten sie die aufgenommene Energie als Strahlung wieder abgeben. Oft erfolgen aber strahlungslose Übergänge in den Grundzustand, bei denen also keine Strahlung emittiert wird. Schon bei den Phosphoren konkurrieren sie mit den strahlenden Übergängen (vgl. Fig. 2f), bei den nicht leuchtenden Kristallen sind sie sogar die Regel. Wann und wie erfolgen diese strahlungslosen Übergänge?

Die Schwierigkeit für das Verständnis besteht darin, daß die Wärmeschwingungen des Gitters als Energiequanten von der Größenordnung kT ($\approx \frac{1}{40}$ eV bei Zimmertemperatur) aufzufassen sind. Daher muß bei einem strahlungslosen Übergang, bei dem Energiebeträge von mehreren eV umgesetzt werden können, eine große Anzahl von Schwingungsquanten in *einem* Elementarprozeß oder mindestens doch in einer sehr schnell ablaufenden Folge an das Gitter abgegeben werden. Die experimentell gesicherten Tatsachen sind spärlich. Bestimmt nimmt die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge mit wachsender Temperatur zu. Fig. 2f brachte ein Beispiel dafür, man weiß aber von ausnahmslos allen Phosphoren, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur die Lichtausbeute bei weiterer Temperatursteigerung rapide abnimmt. Weiter gilt als Regel, daß die strahlungslosen Übergänge um so unwahrscheinlicher werden, je größer die Energie ist, die bei dem Übergang umgesetzt werden muß. Schließlich scheint durch eine quantitative Diskussion zahlreicher Beobachtungen an ZnS- und CdS-Phosphoren gesichert zu sein, daß in diesen Kristallen die Rekombination eines freien Elektrons mit einem ionisierten Aktivator gemäß Gl. (1d) ein strahlender, die Rekombination eines Defektelektrons mit einer besetzten Haftstelle gemäß Gl. (1e) dagegen ein strahlungsloser Übergang ist [26], [27]. Es sind zwar bereits verschiedene Mechanismen zur Diskussion gestellt worden ([28] bis [32a]), die diese Beobachtungen mehr oder minder gut erklären, eine endgültige Theorie der strahlungslosen Übergänge sind sie aber wohl nicht.

Zu diesem Fragenkreis gehört auch die Zerstörung der Phosphoreszenz durch Spuren bestimmter Elemente, die man als „Killer" bezeichnet (der Name ist nicht besonders schön, aber allgemein eingebürgert). Man kann sie als eine Aktivierung des Phosphors für strahlungslose Übergänge auffassen, denn die erforderlichen Konzentrationen sind nicht größer als die Aktivatorkonzentrationen, im Gegenteil sind sie in manchen Fällen sogar erheblich kleiner ($\approx 10^{-4}$ Gew.-%). Die bekanntesten Killer sind Fe, Co und Ni in ZnS-Phosphoren. Man hat in diesem einen Fall auch ganz konkrete Vorstellungen über ihre Wirkungsweise. Durch den Einbau der Killer werden im Phosphor zusätzliche Haftstellen mit großer Bindungsenergie geschaffen. Werden diese bei oder nach der Anregung einmal mit freien Elektronen besetzt, so können die Elektronen wegen der großen Bindungsenergie praktisch nicht mehr durch thermische Anregung abgespalten werden. Infolgedessen kehren sie nur noch mit Hilfe eines Defektelektrons gemäß Gl. (1e) durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand des Aktivators zurück. Dieses Bild erklärt auch feinere Unterschiede im Verhalten der drei Killer in Phosphoren mit verschiedenen Aktivatoren, etwa Cu oder Ag, recht befriedigend. Über den Mechanismus der strahlungslosen Übergänge selbst macht es allerdings auch keine Aussage, für eine Theorie folgt aus diesen Beobachtungen vielmehr eine weitere Erschwerung: Sie muß auch individuelle Unterschiede der Störstellen berücksichtigen können, um die Wirksamkeit bestimmter Elemente als Killer zu erklären.

Die SrS-Phosphore mit Sm als Hilfsaktivator zeigen auch diese Erscheinungen recht übersichtlich. Das Sm besitzt in diesen Phosphoren nämlich alle charakteristischen Eigenschaften eines Killers.

Es bildet dort tiefe Haftstellen, von denen die Elektronen nur durch eine optische Energiezufuhr von rund 1,2 eV (entsprechend dem Maximum der Ausleuchtungskurve bei 1 μ) abgespalten werden können. Eine thermische Abspaltung ist bei diesem großen Energiebedarf sehr unwahrscheinlich, und darum leuchten die Phosphore bei Zimmertemperatur fast gar nicht nach. Die durch erhöhte Temperaturen ausheizbare Lichtmenge ist in allen Fällen (vgl. Fig. 4) kleiner als die gespeicherte, die man durch Ultrarotausleuchtung austreiben kann. Also müssen in beträchtlicher Anzahl auch strahlungslose Übergänge erfolgen. Daß sie eine spezifische Wirkung des Sm sind, zeigt der ohne Sm aktivierte SrS:Ce-Phosphor. Bei ihm sind die ausleuchtbare und die ausheizbare Lichtmenge etwa gleich groß, in Übereinstimmung mit dem früher als allgemein gültig angesehenen Gesetz, daß die einem erregten Phosphor maximal entnehmbare Lichtmenge durch Ausheizen gewonnen werden kann. — Leider muß auch diese Erkenntnis durch eine neue ungelöste Frage erkauft werden. Defektelektronen gemäß Gl. (1e) bzw. (2e) werden sowohl zur Deutung der strahlungslosen Übergänge wie zur Erklärung des Sm-Leuchtens in SrS:Mn,Sm-Phosphoren herangezogen. Es ist also sicher keine allgemeine Regel, daß Rekombinationen mit Defektelektronen immer strahlungslos erfolgen.

(Fortsetzung folgt.)

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Ein in bezug auf die Röntgeneinheit wellenlängenunabhängiges Zählrohr.

Wegen der hohen Empfindlichkeit und des geringen Raumbedarfes ist ein Zählrohr für Strahlenschutzmessungen geeigneter als eine Ionisationskammer; Dosisleistungen von 10^{-6} r/s können in Direktanzeige bei Einstellzeiten von 1 s gemessen werden. Dem steht der Nachteil gegenüber, daß die Empfindlichkeit der bisher bekannten Zählrohre, in r/s ausgedrückt, sich mit der Strahlenqualität ändert. Die amerikanischen Strahlenschutzrichtlinien[1]) lassen deshalb das Zählrohr bei Strahlenschutzprüfungen nur für rohe Orientierungen zu und verlangen für quantitative Bestimmungen eine Ionisationskammer. Nach eigenen Erfahrungen[2]) ist es jedoch

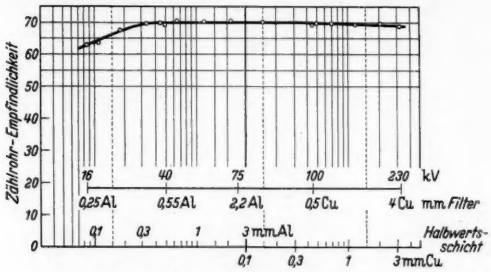

Fig. 1. Wellenlängenabhängigkeit eines Plexiglas-Zählrohres.

sehr wohl möglich, mit ausreichender Genauigkeit Strahlenschutzmessungen mit dem dünnwandigen Aluminiumzählrohr nach TROST[3]) auszuführen, wobei im Bereich der Tiefentherapie und Werkstoffdurchstrahlung ein anderer Eichfaktor zu verwenden ist als im Gebiet der Diagnostik und Oberflächentherapie. Zwischen 0,2 und 3 mm Kupferhalbwertschicht besteht Wellenlängenunabhängigkeit innerhalb ± 5%.

Die früheren Versuche mit Plexiglaszählrohren[4]) wurden nun wieder aufgenommen, nachdem es gelungen war, durch entsprechende Vorbehandlung des Plexiglases seine Gasabgabe an die Zählrohrfüllung zu verhindern. Mit solchen Plexiglaszählrohren, bei denen Gasgehalt und Wandbelag aufeinander abgestimmt waren und die im Proportionalbereich betrieben wurden, konnte praktisch Wellenlängenunabhängigkeit erreicht werden zwischen 16 kV ungefilterter und 230 kV gefilterter Strahlung (0,08 mm Al-Halbwertschicht bzw. 3,2 mm Cu-Halbwertschicht). Die auf gleiche Dosisleistung in r/s bezogene Kurve in Fig. 1 zeigt keinen größeren Gang mit der Strahlungsqualität als die beste Fingerhutkammer eines Ionisationsdosimeters.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart.
R. GLOCKER und G. FROHNMEYER.

Laboratorium Prof. Berthold, Wildbad.
R. BERTHOLD und A. TROST.

Eingegangen am 1. April 1952.

[1]) Handbook 41. Nat. Bureau of Standards Washington 1949.
[2]) GLOCKER, R.: Fortschr. Röntgenstr. **73**, 1 (1950).
[3]) Nähere Angaben bei BERTHOLD, R., u. A. TROST: Z. Ver. dtsch. Ing. **93**, 73 (1951).
[4]) TROST, A.: Z. Ver. dtsch. Ing. **85**, 829 (1941).

Synthese des Garnierites.

Der natürliche Garnierit ist ein Nickel-Magnesiumhydroxosilikat der Zusammensetzung $3(Ni, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, das nach K. SPANGENBERG und Mitarbeitern[1]),[2]),[3]) röntgenographisch identisch ist mit Chrysotil ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Reinen, d.h. Mg-freien Garnierit stellten wir synthetisch in analoger Weise her wie früher[4]) Chrysotil, also durch hydrothermale Reaktion im System $NiO-SiO_2-H_2O$[5]). Bei Normaltemperatur hergestellte Gelfällungen aus Lösungen

Fig. 1. Synthetischer Garnierit. Elektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 28000fach, s. Text.

von Nickel(2)chlorid, Wasserglas und Natronlauge im Verhältnis 3 Ni/2 Si/6 Na/6 Cl wurden 2 bis 3 Std bei 300° in gesättigtem Wasserdampf (87 kg/cm² Wasserdampfdruck) erhitzt. Die Cl'-frei gewaschenen Präparate hatten Zusammensetzungen zwischen 2,8 bis 3,1 Ni/2 Si und zeigten Röntgendiagramme, die mit denen des Chrysotiles und des Garnierites identisch sind.

Nachdem wir vor kurzem gezeigt hatten[6]), daß die Primärteilchen synthetischer Chrysotilpräparate ebenso wie die Fibrillen des natürlichen Chrysotilasbestes kapillarartig gebaut sind, erschien uns besonders interessant, auch die Morphologie des Garnierites zu studieren. Die elektronenmikroskopische Untersuchung synthetischer Garnierite ergab in der Tat, daß die Primärteilchen dieselben morphologischen Eigentümlichkeiten zeigen, wie wir sie beim Chrysotil beschrieben. Fig. 1 läßt den kapillaren Bau an den überwiegend flach der Objektträgerfolie aufliegenden Teilchen erkennen; Pfeil *A* weist auf ein senkrecht stehendes Röhrchen, Pfeil *B* auf ein halbaufgerichtetes Röhrchen, Pfeil *C* markiert ein senkrecht stehendes Teilchen, das nicht ganz zum Rohr geschlossen ist. Die äußeren Durchmesser der rohr- bzw. kapillarförmigen Individuen schwanken zwischen etwa 100 und 350 Å, liegen also im gleichen Bereiche wie diejenigen der Teilchen bzw. Fibrillen des Chrysotiles.

Nach Kenntnis der morphologischen Eigentümlichkeiten des reinen synthetischen Präparates war es nun auch möglich, die unreineren natürlichen Minerale zu deuten. Die natürlichen „Garnierite" bestehen nämlich nur selten allein aus Garnierit, sie sind meist Gemenge von Garnierit mit anderen Nickelhydroxosilikaten, insbesondere Pimelit und/oder Schuchardtit. Die röntgenographische Analyse dieser Mineralgemenge ist nicht einfach. Auf der Suche nach möglichst reinem natürlichen Garnierit stellten wir in einer Probe von Noumea, Neucaledonien, röntgenographisch den relativ größten

Garnieritgehalt und zugleich elektronenmikroskopisch den relativ größten Gehalt an Teilchen fest, die morphologisch denen des synthetischen Präparates gleichen, so daß wir nicht anstehen, diese als Individuen des natürlichen Garnierites anzusprechen (Fig. 2).

Die Analogie zwischen Chrysotil und Garnierit ist also eine sehr vollkommene; sie dürfte über die geschilderten röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Befunde hinaus auch für deren Ausdeutung gelten. Wir diskutierten bereits ausführlich die Vorstellung, daß die Rohrwand des Chrysotiles aus gebogenen Doppelschichten der Struktur $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ aufgebaut ist, deren Krümmung bedingt ist durch die Differenz der Maschengröße des in jeder Doppelschicht miteinander kondensierten Brucit- und Si_2O_5-Netzes. In Rücksicht auf die röntgenographische und morphologische

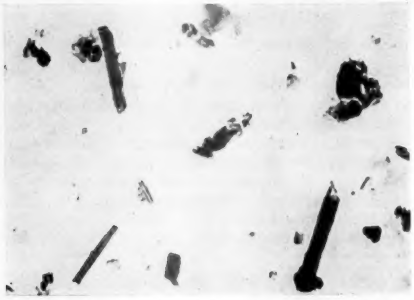

Fig. 2. Garnierit, Noumea, Neucaledonien. Elektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 28000fach.

Übereinstimmung ist dann dem Garnierit ein Gitter aus gebogenen Doppelschichten der Struktur $Ni_3(OH)_4[Si_2O_5]$ zuzuschreiben. Da die Maschengrößen des Brucit- und des $Ni(OH)_2$-Netzes sich praktisch nicht unterscheiden [$a = 3{,}12$ bzw. $a = 3{,}117$ Å)], führt die Krümmung der Doppelschichten beim Garnierit rechnerisch zum gleichen Krümmungsradius wie beim Chrysotil, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Chrysotil und Garnierit sind also isotyp.

Leverkusen, Anorganisch-Wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, den 24. März 1952.

W. Noll und H. Kircher.

Eingegangen am 28. März 1952.

[1]) Spangenberg, K.: Naturwiss. **26**, 578 (1938).
[2]) Spangenberg, K.: Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1938**, 360.
[3]) Spormann, M.: Beiträge zur Kenntnis wasserhaltiger Nickelsilikate. Diss. Breslau 1939.
[4]) Noll, W.: Kolloid. Z. **107**, 181 (1944). — Angew. Chem. **57**, 90 (1944). — Z. anorg. Chem. **261**, 1 (1950).
[5]) Über bisherige Untersuchungen in diesem System siehe P. Franzen, J. J. B. van Eyk van Voorthuysen [Trans. Internat. Congr. Soil Sci. **3**, 34 (1950)], dort auch ältere Literatur. Es ist möglich, daß frühere Autoren gelegentlich bereits Garnierit oder garnierithaltige Präparate in der Hand hatten, ohne ihre Natur richtig erkannt zu haben.
[6]) Noll, W., u. H. Kircher: Naturwiss. **37**, 540 (1950). — N. Jb. Min. Mh. **1951**, 219.
[7]) Lotmar, W., u. W. Feitknecht: Z. Kristallogr. **93**, 368 (1936).

Die Struktur der hexagonalen Thioharnstoff-Einschlußverbindungen.

Im Jahre 1940 hat M. F. Bengen die „Einschlußverbindungen" von Harnstoff mit zahlreichen verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen in festen, aber nicht rationalen Molverhältnissen entdeckt[1]),[2]). Die röntgenographische Strukturanalyse, die der eine von uns (Hermann) 1942 in Ludwigshafen ausführte, stellte eine hexagonale Zelle mit $a = 8{,}20$ Å, $c = 11{,}1$ Å, $Z = 6$ Molekeln Harnstoff und die Raumgruppe $C\,6_122 - D_6^2$ fest. Der Harnstoff bildet unter Erhaltung der Molekelform und der Koordination seiner üblichen tetragonalen Struktur als „Grundgitter" die Wände einer bienenwabenartigen Struktur mit durchgehenden, regelmäßigen sechskantigen Kanälen, in die die organischen Substanzen eingeschlossen werden. Das Molverhältnis wird bestimmt durch die Kanallänge, die eine derartig eingeschlossene Molekel — meist eine unverzweigte Kette — beansprucht. Diese Ergebnisse wurden durch A. E. Smith 1949 bestens bestätigt[3]).

Bald nach dieser Entdeckung wurden sehr ähnliche Erscheinungen am Thioharnstoff gefunden[4]),[5]). Im hiesigen Institut wurde in jüngster Zeit mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen die Struktur des „Thioharnstoff-Grundgitters" vollständig bestimmt: sie ist nicht rhombisch wie beim reinen Thioharnstoff, sondern rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\,\bar{3}c - D_{3d}^6$; $a' \approx 10{,}1$ Å; $\alpha \approx 104{,}5°$. Der rhomboedrische Charakter der Struktur wurde bereits von A. E. Smith (a. a. O.) angegeben. Die entsprechende, dreifach primitive hexagonale Zelle hat $a \approx 16{,}1$ Å, $c \approx 12{,}5$ Å. Alle folgenden Angaben beziehen sich auf diese Zelle. Die Gitterkonstanten variieren etwas je nach der Einschlußsubstanz, weshalb keine genaueren Werte angegeben werden. Für die Thioharnstoffmolekeln ergeben sich folgende Lagen und Parameter:

6 S und 6 C in $\pm(x\,0\,\frac{1}{4};\ 0\,x\,\frac{1}{4};\ \bar{x}\,\bar{x}\,\frac{1}{4})$; $x_S = 0{,}2995$; $x_C = 0{,}4105$;

12 N in $\pm(x\ y\ \frac{1}{4}+z;\ \bar{y}\ x-y\ \frac{1}{4}+z;\ y-x\ \bar{x}\ \frac{1}{4}+z;\ y\ x\ \frac{1}{4}-z;\ \bar{x}\ y-x\ \frac{1}{4}-z;\ x-y\ \bar{y}\ \frac{1}{4}-z)$; $x_N = 0{,}4441$; $y_N = -0{,}0069$; $z_N = 0{,}0869$.

Weitere 12 S, 12 C und 24 N in den um $\pm(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3})$ verschobenen Lagen.

Die $SC(NH_2)_2$-Molekeln haben die gleiche, ebene Dreiecksform wie im bekannten rhombischen Thioharnstoffgitter[6]).

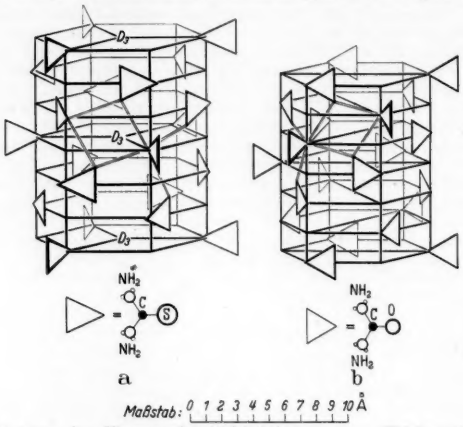

Fig. 1a u. b. Hexagonales Kristallgitter von a Thioharnstoff; b Harnstoff. Das dargestellte Stück der sechseckigen Säule ist der Gitterzelle volumgleich. Zwischenmolekulare Koordinationslinien sind durch Doppellinien angedeutet.

Sie liegen ähnlich wie in den Harnstoffverbindungen in den Wänden einer hexagonalen Wabenstruktur, mit den S-Atomen nahe den Kanten der Kanäle, den Längsachsen in den 2-zähligen Achsen des Gitters und ihren Ebenen schwach aus der Vertikalen verdreht. Der angegebene Wert y_N entspricht einer Verdrehung von $-5°$. In der Mehrzahl der untersuchten Substanzen dürfte dieser Wert gut zutreffen, ist aber beim Cyclohexan als Einschluß sicher größer, etwa $-10°$. Die Koordination ist fast die gleiche wie im rhombischen $SC(NH_2)_2$-Gitter: ein S hat 4 NH_2-Nachbarn in Nachbarmolekeln in 3,4 bis 3,5 Å Abstand.

Die Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen unterscheiden sich durch die Kettensymmetrie der Kanäle (Fig. 1): 6_122 für Harnstoffe, $\bar{3}c$ für Thioharnstoff. Hier enthält die Kanalachse vier hochsymmetrische Punkte, die im Harnstoffgitter fehlen: 2 Symmetriezentren $\bar{3} - C_{3i}$, deren Umgebung nur NH_2-Gruppen bilden, und 2 Punkte $32 - D_3$, deren Nachbarschaft wesentlich bestimmt wird durch 3 S-Atome. Es ist zu erwarten, daß die Einlagerung je nach ihrem chemischen Charakter die eine oder die andere Lage bevorzugen wird. Für Cyclohexan konnte eindeutig die 32-Lage — zwischen den S-Atomen — nachgewiesen werden.

Im allgemeinen ist auch bei den Thioharnstoff-Einschlußverbindungen das Molverhältnis nicht rational, sondern bestimmt durch die Kanallänge, die eine eingeschlossene Molekel beansprucht. Bei Drehkristallaufnahmen um die Hauptachse erscheint häufig neben den normalen Schichtlinien, die dem Grundgitter entsprechen, ein zweites System *kontinuierlicher* Schichtlinien, das sich der Kanallänge zuordnen läßt, die eine Einschlußmolekel ausfüllt. Die Schichtlinienabstände dieser beiden Systeme bestimmen ein Molverhältnis, das ausgezeichnet mit dem auf chemischen Wege gefundenen übereinstimmt. Bei rationalem Molverhältnis können auch innerhalb des zweiten Schichtliniensystems scharfe Reflexe auf-

treten, die sich wie die Grundstruktur rhomboedrisch indizieren lassen; überdies treten in einigen Fällen deutliche Überstrukturen — entsprechend einer Verdopplung der *a*-Translation — auf.

Ausführlicher Bericht ist für die Acta Cryst. vorgesehen.

Marburg a. d. L., Kristallographisches Institut der Universität.
CARL HERMANN und HORST-UDO LENNÉ.

Eingegangen am 6. März 1952.

[1]) BENGEN, M. F., u. W. SCHLENK jr.: Experientia (Basel) 5, 200 (1949).
[2]) SCHLENK jr., W.: Liebigs Ann. Chem. 565, 204 (1949).
[3]) SMITH, A. E.: J. Chem. Physics 18, 150 (1950).
[4]) ANGLA, B.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224, 402 (1947).
[5]) SCHLENK jr., W.: Liebigs Ann. Chem. 573, 142 (1951).
[6]) Strukturbericht 1928—1932, Erg.-Bd. 2, S. 805.

Einfluß von Vitamin B_6 (Pyridoxin) und Pyridoxalphosphat auf die Dopadecarboxylase tierischer Organe.

1. Vor kurzem berichteten wir[1]), daß die Dopadecarboxylase des Nebennieren*marks* (Schweinenebennieren) sich durch Extrakte aus Nebennieren*rinde*, die an sich unwirksam waren, aktivieren läßt, und sprachen die Vermutung aus, daß das Apoferment des Marks durch Koferment nicht abgesättigt, das aktivierende Prinzip der Rinde also *Pyridoxalphosphat*, das Koferment der Decarboxylase, sei. Diese Vermutung stand

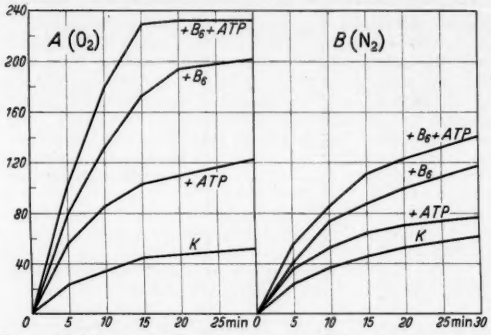

Fig. 1. Aktivierung der Dopadecarboxylase (Schweinenierenextrakt) durch B_6 und ATP. Vorbehandlung mit Sauerstoff verstärkt die aktivierende Wirkung.
WARBURG-Apparatur, N_2-Atmosphäre. 2 cm³ Schweinenierenextrakt mit 2,5 mg Hexobion bzw. ATP, sowie je 3 mg 1-Dopa. — Vor dem Einkippen der Dopalösung waren die Versuchsansätze 30 min lang in O_2 (A) bzw. in N_2 (B) vorgeschüttelt worden.

im Einklang damit, daß der aktivierende Faktor sich als hitzestabil und dialysabel erwies; sie findet eine Stütze durch Versuche, die wir mit einem uns von Herrn Professor P. KARRER in Zürich liebenswürdigerweise überlassenen Kofermentpräparat durchführen konnten. Die Aktivierung kann mehrere 100% betragen (Tabelle 1). — Vitamin B_6 (Hexobion, Merck) sowie ATP (Adenosintriphosphat) hatten keine nennenswerte Wirkung.

2. Niere, Leber und Darm hingegen können offenbar Vitamin B_6 (Pyridoxin) durch Phosphorylierung und Oxydation in das Koferment der Dopadecarboxylase — Pyridoxalphosphat — umwandeln. Denn Zusatz von B_6 (Hexobion)*) führt ebenfalls zu einer Aktivierung, die sich von der durch Pyridoxalphosphat verursachten dadurch unterscheidet, daß sie eine Induktionsperiode besitzt. Schüttelt man die B_6-haltigen Versuchsansätze vor dem Zusatz des Substrats (Dopa) 30 min lang in O_2-Atmosphäre, um dem Pyridoxin Gelegenheit zu geben, sich zu Pyridoxal oxydieren zu lassen, so ist die Aktivierung stärker und erfolgt prompter, als wenn der Versuch von Anfang an in N_2-Atmosphäre angesetzt wird. Auch ATP*) wirkt dann deutlich aktivierend (Fig. 1).

Tabelle 1. *Aktivierung der Dopadecarboxylase des Nebennierenmarks durch Nebennierenrindenextrakt und Pyridoxalphosphat.*

Versuchs-Nr.	Nebennierenmark	Nebennierenmark: 1 cm³ Nebennierenrinde	Nebennierenmark: Pyridoxalphosphat 50 γ	Pyridoxalphosphat 100 γ	Pyridoxalphosphat 250 γ	Versuchsdauer
	cm³ CO_2					
1	28	76	—	—	108	60 min
2	30	52	95	—	142	40 min
3	52	—	—	153	—	60 min

Versuchsansatz in N_2-Atmosphäre, WARBURG-*Apparatur:* 2 cm³ Phosphatextrakt 1:2,5 (m/15, p_H 7,0) aus Schweinenebennierenmark bzw. -rinde + 2 mg 1-Dioxyphenylalanin (1-Dopa) in 0,5 cm³ Aqua dest. — Py = Ca-Salz des Pyridoxal-5-monophosphats in 0,5 cm³ Aqua dest. — Markfreie Kontrollansätze mit Nebennierenrinde + Dopa bzw. Pyridoxalphosphat + Dopa waren wirkungslos.

Große B_6-Mengen verursachen eine *Hemmung* der Fermentwirkung (Fig. 2). Diese Hemmungswirkung findet wohl ihre Erklärung im Sinne einer *„competetive-inhibition"* und wird

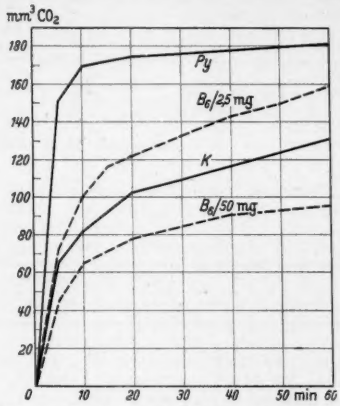

Fig. 2. Aktivierung durch kleine, Hemmung durch große B_6-Mengen. WARBURG-Apparatur, N_2-Atmosphäre. 2 cm³ Schweinenierenextrakt (1:2,5) mit 3 mg 1-Dopa und Zusätzen von 50 γ Pyridoxalphosphat (Py) oder 2,5 mg B_6 oder 50 mg B_6. (B_6 mit NaOH neutralisiert.)

vermutlich besonders stark sein, wenn nur wenig Apoferment zur Verfügung steht wie im Falle der Histidindecarboxylase. Das dürfte in den Versuchen von WERLE und KOCH[2]) zusammen mit einer p_H-Verschiebung der nur schwach gepufferten Extrakte durch das sauer reagierende B_6 die Ursache dafür gewesen sein, daß mit Zusatz von B_6 nur Hemmungen der Histidindecarboxylase beobachtet wurden.

Rostock, Pharmakologisches Institut der Universität.
P. HOLTZ, F. BACHMANN und CHARLOTTE CARSTEN.

Eingegangen am 28. März 1952.

*) Für die Überlassung von Hexobion danken wir der Firma E. Merck, Darmstadt; für ATP der Firma Henning, Berlin-Tempelhof.

[1]) HOLTZ, P., u. F. BACHMANN: Naturwiss. 39, 116 (1952).
[2]) WERLE, E., u. W. KOCH: Biochem. Z. 319, 305 (1949).

Über die entgiftende Wirkung von höhermolekularen ungesättigten Fettsäuren auf Tetanustoxin.

1. Mitteilung.

Untersuchungen, die sich mit dem Blutspiegel konjugiert-ungesättigter Fettsäuren beim Menschen befaßten[1]), waren der Anlaß zu vorliegender Arbeit. LARSON und Mitarbeiter[2]) fanden, daß Natriumricinoleat Diphtherietoxin entgiftet. Auch NÉLIS[3]) beobachtete beim Diphtherietoxin mittels Natriumoleat ähnliches.

Wir konnten feststellen, daß die Natriumsalze der Leinölfettsäuren, welche überwiegend aus isoliert-ungesättigten Fettsäuren und der einfach-ungesättigten Ölsäure sich zusammensetzen, eine ausgezeichnet entgiftende Wirkung auf das Tetanustoxin (T.T.) haben. Im weiteren erwiesen sich auch Alkalisalze der Leinölfettsäuren, welche einer teilweisen oder weitgehenden Isomerisation unterworfen wurden, in noch stärkerer Weise entgiftend. Es entgiften etwa 10 γ des Präparates $D_{44/1}$ (mit 5% konjugierten Dienen und 1,5% konjugierten Trienen) eine minimale letale Dosis (Dlm). Vom Präparat $D_{44/4}$ (mit 22,4% konjugierten Dienen und 6,8% konjugierten Trienen) genügten bereits etwa 0,9 γ für die sichere Entgiftung der gleichen Toxinmenge.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind nur die Alkalisalze der einfach- oder mehrfach-ungesättigten Fettsäuren sowie

Tabelle 1. *Vergleich der entgiftenden Wirkung von Alkalisalzen verschiedener Fettsäuren auf Tetanustoxin.*

Ansatz: 4000 Dlm Tetanustoxin und 3750 γ des Alkalisalzes der zu untersuchenden Fettsäure wurden in gepufferter Lösung von pH 8,5 2 Std lang bei 33° C im Thermostaten gehalten und sodann injiziert

Fettsäure	Tiere überlebend	Sterbezeiten (Std)
Essigsäure	—	15, 12, 13, 13
Buttersäure	—	13, 13, 13, 13
n-Heptylsäure	—	12, 12, 13, 13
n-Octylsäure	—	12, 12, 13, 13
Undecylensäure	ja	—
Palmitinsäure	—	13, 13, 22, 37
Stearinsäure	—	13, 15, 39, 22
Ricinenfettsäure	ja	—
Ölsäure (cis)	ja	—
Ölsäure (trans)	ja	—
Leinölfettsäuren nicht konjugiert	ja	—
Leinölfettsäuren etwa 70 % konjugiert	ja	—
α-Eläostearinsäure	—	112, 104, 89, 63
β-Eläostearinsäure	—	16, 13, 12, 12
Rübölfettsäuren	ja	—
Türkischrotöl	ja	—
Weizenkeimölfettsäuren	ja	—
— (Kontrolle)	—	16, 13, 12, 12

Tabelle 2. *Immunisierungsversuche.*

Gewicht	Datum der Injektion 8. 11.	30. 11.	27. 1.	19. 2.	Anzahl der Dlm am 24. 3.	Sterbezeit Std	Bemerkung
22 g	30 Dlm und 3750 γ $D_{44/1}$	30 Dlm und 3750 γ $D_{44/1}$	5000 Dlm und 3750 γ $D_{44/4}$	4000 Dlm und 3750 γ $D_{44/4}$	15,5	—	Vorübergehende Lähmung des linken Hinterbeines
18 g					31	—	
19 g					62	—	
19 g					125	—	
21 g					250	—	
16 g					500	—	
21 g					1000	—	
22 g	am 3. 2. 4000 Dlm und 3750 γ $D_{44/4}$		am 26. 2. 4000 Dlm und 3750 γ $D_{44/4}$		15,5	—	Tiere waren sehr stark verlaust
21 g					31	—	
15 g					62	—	
16 g					125	—	
13 g					250	—	
12 g					500	63	
15 g					1000	18	
13 g					2000	—	
19 g	am 8. 11. 0,2 cm³ „Te-Anatoxal Berna"		am 30. 11. 0,2 cm³ „Te-Anatoxal Berna"		125	—	Vorübergehende Lähmung des linken Hinterbeines
18 g					500	—	
18 g					1000	—	
16 g	Kontrolle				1,5	71	

die der konjugierten Diene wirksam. Die Bindung zwischen dem Alkalisalz der Fettsäure und dem T.T. erfolgt annähernd in einem stöcheometrischen Verhältnis. Auffallend ist, daß die Alkalisalze konjugierter Triene (Eläostearinsäure) keine oder nur eine geringe entgiftende Wirkung haben, wobei der Wirkungsunterschied der α- und β-Eläostearinsäure bemerkenswert erscheint, was wahrscheinlich macht, daß auch sterische Verhältnisse eine entscheidende Rolle spielen. Wir nehmen an, daß es sich bei der entgiftenden Wirkung der aktiven Fettsäuren nicht um die übliche kolloidchemische Wirkung vorliegender Seifen handelt, sondern daß eine über die genannte Erscheinung hinausgehende Bindung vorliegt, die zu einem toxoidartigen Körper führt.

Die Immunisierungsversuche (Tabelle 2) zeigen beweisend, daß die verschiedenen Alkalisalze der Fettsäuren das T.T. nicht zerstört haben, sondern daß sich ein Körper gebildet hat, der bei völliger Ungiftigkeit für das Versuchstier den Antigencharakter des T.T. bewahrt hat.

Die höhermolekularen ungesättigten Fettsäuren sind im Körper weit verbreitet. Neben den essentiellen Fettsäuren kommt den zwei- und mehrfach konjugiert-ungesättigten Systemen, auf Grund neuer Untersuchungen im Stoffwechselgeschehen (Blutspiegel), Bedeutung zu[4]). Es kann daran gedacht werden, daß auch in vivo ähnliche, toxoidartige Stoffe durch körpereigene Fettsäuren entstehen. Dies käme einer weiteren Entgiftungsmöglichkeit von Toxinen durch den Körper gleich. Versuche mit Diphtherietoxin, welche ähnliche Ergebnisse zeigen, sind im Gange. Auch beschäftigen wir uns derzeit mit der Bindungsspezifität von Blut- bzw. Organfett verschieden empfindlicher Tiere gegen das T.T. Es sei uns erlaubt, schon jetzt vorwegzunehmen, daß 1875 γ Hühnerorganfett 30 Dlm T.T. völlig entgiften, während 3750 γ Mäuseorganfett noch keine hinreichende Entgiftung bewerkstelligen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den klassischen Befunden über die verschiedene Toxinempfindlichkeit. Für das Huhn sind nämlich erst 30000 Mäuse-Dlm tödlich.

Forschungslaboratorium der Lannacher Heilmittel G.m.b.H., Lannach i. d. Stmk.

KONRAD L. ZIRM.

Zoologisches Institut der Universität Graz.

E. KUPKA und M. SEDLNITZKY.

Eingegangen am 12. April 1952.

[1]) MUSGER, A., K. L. ZIRM u. E. SCHAUENSTEIN: Hautarzt 3, 4 (1952).

[2]) LARSON, W. P., R. D. EVANS u. E. NELSON: Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. 22, 194 (1924). — LARSON, W. P., E. W. HANCOCK u. H. EDER: Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. 22, 550 (1925). — LARSON, W. P., u. E. NELSON: Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. 22, 357 (1925).

[3]) NÉLIS, P.: C. r. Soc. Biol. Paris 91, 1159 (1924); 92, 1114 (1925); 110, 554 (1932). — RAMON, G., P. NÉLIS u. J. LACOMBLE: C. r. Soc. Biol. Paris 113, 5 (1933).

[4]) ZIRM, K. L., u. E. SCHAUENSTEIN: Mh. Chem. 1952.

Untersuchungen über Antibiotica aus höheren Pflanzen.

VI. Mitteilung:

Gasförmige Hemmstoffe aus *Tropaeolum maius* und ihr Verhalten im menschlichen Körper bei Aufnahme von Tropaeolum-Salat per os.

Nach WINTER und WILLEKE[1]) wird die starke Wirkung der *Ranunculaceen*-Hemmstoffe im Diffusionstest durch ihre Flüchtigkeit vorgetäuscht. Wir führten daher bei Verdacht auf Vorhandensein leicht flüchtiger Hemmstoffe die Teste nunmehr so durch, daß die beimpfte PETRI-Schalenhälfte mit einer gleich großen Schale bedeckt und der Innenraum durch Umlegen eines straff anliegenden 2 cm breiten Gummibandes abgedichtet wurde. In die agarfreie (untere) Schalenhälfte wurde Preßsaft eingefüllt, so daß nur flüchtige Stoffe das Wachstum der Testorganismen beeinflussen konnten.

Weitere flüchtige Hemmungsstoffe von zum Teil recht erheblicher Wirkungsbreite wurden so in den Blattmazeraten von *Hemerocallis flava* (Taglilie), *Hemerocallis hybr. Marg. Perry*, *Lepidium sativum* (Gartenkresse) und *Tropaeolum maius* (Kapuzinerkresse) festgestellt. Doch erwiesen sich die bakteriostatisch wirksamen Substanzen aus *Hemerocallis* und *Lepidium sativum* als relativ unstabil. Dagegen hat die Kapuzinerkresse eine sehr kräftige, breite und stabile bakteriostatische Wirkung, die von flüchtigen Stoffen im Preßsaft ausgeht. Schon 0,1 cm³ Preßsaft verhindern bei einem Luftraum von 220 cm³ und 10 cm³ Agar für 24 Std die Entwicklung von *Staph. aur.*, *Esch. coli* und *Bac. subt.* ganz oder bis auf Spuren. 0,3 cm³ bewirken eine 48stündige und 0,6 cm³

Tabelle 1.

	Zeitdauer in Std zwischen Aufnahme von *Tropaeolum*salat und Urinausscheidung															
	$2^3/_4$			4			5			9					15	Kontr.
Testdauer in Std	20	44	64	20	44	64	24	45	70	24	45	70	98	122	24	
Bac. subt. . . .	0	0	++++	0	+++	++++	0	+	++++	0	0	0	+	++++	++++	++++
Esch. coli . . .	0	0	++++	0	+	++	0	—	+++	0	0	0	—	++++	++++	++++
Staph. aur. . .	0	0	++++	0	+	++	0	—	++	0	0	0	0	++++	++++	++++

	Wirksamkeit der obenstehenden Urinproben, nachdem der Urin vor Beginn der Teste 96 Std bei 12° C gestanden hat															
Testdauer in Std	17	24	40		17			17		24	40	49	65	96		Kontr.
Bac. subt. . . .	+	++	+++		++++			++++		0	0	+—	++	++		++++
Esch. coli . .	+++	++++	++++		++++			++++		0	0	0	++	++++		++++
Staph. aur. . .	0	++	++++		++++			++++		0	0	0	0	++		++++

0 = kein Wachstum; — = Entwicklungsspuren; + bis ++++ = schwaches bis normales Wachstum.

eine 68stündige völlige Bakteriostase für alle drei Testorganismen. Abtötung ist bei *Bac. subt.* auch durch die Dämpfe von 10 cm³ Mazerat noch nicht festzustellen, auf *Staph. aur.* wirken Dämpfe von 10,0 cm³ Mazerat und auf *Esch. coli* die Gase von 2,0 cm³ Preßsaft bakterizid.

Läßt man unbeimpfte Peptonagarplatten von Preßsaft bedampfen, so zeigen sie nach Entfernung des Mazerates bei Beimpfung (also auch Luftwechsel!) mit den drei Testorganismen deutliche, aber im Vergleich zu der in Gegenwart der gleichen Mazeratmenge beobachteten Wirkung etwa 10- bis 15mal geringere Entwicklungshemmungen. Ein Teil der Hemmungsstoffe wird also im Agar gelöst, daher ist die Agarrückseite gleich aktiv wie die Vorderseite. Doch erfolgt im Gegensatz zu den *Ranunculaceen* im Agar keine starke Konzentrationserhöhung gegenüber dem Luftraum, so daß Austausch der 220 cm³ Luft gegen hemmungsstofffreie Außenluft eine starke Aktivitätsminderung auslöst, während Vermehrung der Agarmenge bei Verminderung des Luftraums die Bakteriostase nur ganz geringfügig ändert.

Jüngere Pflanzen sind aktiver als ältere Exemplare. Blattspreiten sind wirksamer als Blattstiele und Stengel, Wurzeln sind inaktiv. Erfrorene Blätter oder Stengel sind unwirksam, ebenso nicht erfrorene Teile von Pflanzen, die verbreitete Frostschäden aufweisen. Bei der Wasserdampfdestillation geht zwar ein Teil der aktiven Substanz über, die Anreicherung im Destillat ist aber gering. Die bakteriostatische Wirkung ist daher nicht einem der Hauptbestandteile des Öls der Kapuzinerkresse zuzuschreiben.

Da *Tropaeolum*blätter ohne Schaden genossen werden können, konnte das Verhalten der Hemmungsstoffe im Verdauungskanal bzw. Körper selbst, insbesondere ihre Stabilität, im Selbstversuch geklärt werden. Bei insgesamt sechs Versuchspersonen wurde als Zugabe zu einem normalen Frühstück 50 g mit Öl und Salz zubereiteter *Tropaeolum*salat verzehrt oder auch als Preßsaft auf nüchternen Magen getrunken und der abgegebene Urin auf seinen Gehalt an flüchtigen Hemmungsstoffen untersucht. Es wurden jeweils 30 cm³ des Urins in die untere agarfreie PETRI-Schalenhälfte eingefüllt und dann wie beschrieben auf gasförmige Hemmungsstoffe getestet. Tabelle 1 gibt die stets gleichsinnigen Resultate *eines* solchen Versuches wieder. Während also der normale Urin unwirksam ist, gibt der Harn, der 2 bis 3 Std nach der Aufnahme des Salats ausgeschieden wird, flüchtige Hemmungsstoffe ab, die alle drei Testorganismen am Wachstum hindern. Ihrer Flüchtigkeit und der gleichmäßigen Wirkung gegen die drei Testmikroben nach sind sie mit den Antibioticis im Preßsaft identisch. Der höchste Gehalt des Urins wird je nach der Versuchsperson etwa 4 bis 10 Std nach der Aufnahme des Preßsaftes bzw. Salats erreicht. Die Ausscheidung ist spätestens nach 19 bis 20 Std beendet. Beginn, Höhepunkt und Ende der Aktivität im Harn hängen von der Versuchsperson ab. Doch zeigt die Aktivität des Urins bei einer Versuchsperson mitunter keine klare Abhängigkeit von der Zeitdauer seit Versuchsbeginn — etwa in Form einer Optimumkurve —, sondern kann zwischen hoher Wirksamkeit und geringer Aktivität hin und her pendeln (Tabelle 1).

Die Hemmung kann so stark sein, daß *Bac. subt.* und *Esch. coli* erst 98 Std nach Beginn des Testes (30° C) und *Staph. aur.* noch später mit der Bildung sichtbarer Kolonien einsetzen. Bewahrt man den Urin vor dem Beginn der Teste 96 Std bei 12° C auf, so zeigt er im Test noch etwa weitere 50 Std völlige Bakteriostase (s. in Tabelle 1 die nach 9 Std abgegebene Urinfraktion). Schwankungen in der Aktivität zeigen der sofort und der nach 96 Std Aufbewahrung bei 12° C getestete Urin in gleicher Weise.

Angesichts der glatten Körperpassage dieser Substanzen erschien eine Testung gegen pathogene Formen interessant. *Typhus, Paratyphus B, E-Ruhr, Schmitz-Ruhr, Diphtherie* (*gravis* und *mitis*), *Pneumokokken, Pasteurella* (tierpathogene Form), *Pyocyaneus* sowie einige *Staphylokokken-, Streptokokken-* und *Coli*-Stämme sprachen etwa gleich gut wie die oben verwandten Testorganismen an. Bei einigen anderen *Streptokokken-* und *Coli*-Stämmen war die Bakteriostase schwächer, während *Proteus* vor allem mit verringertem Schwärmvermögen ansprach. Blutagar mit 5% Hammelblut bzw. 10% Pferdeblut setzte in zwei größeren Versuchsreihen gegen keine der genannten Formen die bakteriostatische Wirksamkeit fühlbar herab.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des Wirtschaftsministeriums des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Die Durchführung der Teste gegen Pathogene wurde in liebenswürdiger Weise durch Herrn Prof. DOMAGK, Fräulein Dr. KNOTT und Herrn Dr. HALBEISEN unterstützt.

Universität Bonn, Zülpicherstraße 13.

A. G. WINTER und LISEL WILLEKE.

Eingegangen am 25. April 1952.

[1]) WINTER, A. G., u. L. WILLEKE: Naturwiss. **38**, 457 (1951).

Zur Direktwirkung von Hypophysenhormonen.

Während JUNGMANN und BERNHARDT[1]) eine direkte (Zell-) Wirkung eines Hypophysenhormons auf die Froschhaut und ihre Permeabilität bezweifeln und glauben, „daß ein ungestörtes Zusammenwirken von Hypophyse und Nervensystem unerläßlich sei", um die Hypophysen*wirkung* hervorzurufen, während JONES und STEGGERDA[2]) der Meinung sind, daß die Gegenwart der Hypophyse als Organ hierzu notwendig sei, konnte mit Hilfe einfachster Versuche gezeigt werden, daß eine Direktwirkung auf die Permeabilität der Froschhaut von Hypophysenprinzipien (= Hypothalamushormone, BARGMANN) ausgeht. Ob das wirksame Agens hierbei das von HELLER[3]) postulierte „water balance principle" oder das auch extrarenal tätige antidiuretische Prinzip des Hinterlappens [BARKER JØRGENSEN[4])] ist, sollte dabei nicht entschieden werden. — Daß nach Injektion von HHL-Extrakten oder -präparaten eine Steigerung der Wasserresorption und damit der Hautpermeabilität beim lebenden, intakten Frosch eintritt, haben zahlreiche Autoren gezeigt. NOVELLI[5]) prüfte die Wasseraufnahmerate auch an (Kröten-)Hautsäckchen, die er entweder aus pituitrin-injizierten oder unbehandelten Tieren anfertigte. Seine Versuche schienen ein Anwachsen der Resorptionsrate bei den „Pituitrin"-Säckchen zu zeigen, werden aber in ihrer Stichhaltigkeit von EWER[6]) angezweifelt.

Zu den eigenen Versuchen wurden Beinhautsäckchen von Trockentieren der Art Rana temporaria (Grasfrosch) verwandt. Aus den Hinterbeinen eines Tieres wurden zwei

annähernd gleichgroße (nicht gewendete!) Hautsäckchen hergestellt, von denen das eine mit $1^1/_2$ cm³ eines „Hypophysenextrakts" (Froschhirn mit Hypophyse + Ringerlösung), das andere nur mit $1^1/_2$ cm³ reiner Froschringerlösung gefüllt wurde. Beide wurden gewogen und in Froschringer gelegt. Halbstündig wurde ihre Gewichtszunahme geprüft und nach 2 Std die letzte Wägung vorgenommen. — 18 Parallelversuche erbrachten folgende *Mittelwerte* der Gewichtszunahmen, d.h. Wasseraufnahmen:

Mit „Extrakt": 43,1 mg (= 2,6%).
Ohne „Extrakt": 14,7 mg (= 1,0%).
(Die Unterschiede sind statistisch gesichert. Die Auswertung danke ich Dr. G. HEMPEL, Heidelberg.)

Einige Parallelversuche wurden über eine Zeit von 18 (bzw. 24) Std ausgedehnt und hatten folgende Ergebnisse:

Tabelle 1.

Versuch (+)		Kontrolle (—)	
mg	%	mg	%
186	10,2	115	6,1
269	14,8	192	10,3
159	10,0	81	5,4
343	13,1	326	15,2
205	12,9	133	8,9
170	11,2	130	9,9
230	15,2	164	11,9

Zur Kontrolle wurden mit dem Präparat *Tonephin* (Hoechst), einer antidiuretisch-vasopressorischen Fraktion (< 5% Oxytocin) von Säuger-HHL, gleiche Versuche durchgeführt, wobei je ein Beinhautsäckchen mit 0,2 cm³ *Tonephin* auf 1,3 cm³ 0,64% NaCl-Lösung (muß sauer bleiben!) beschickt wurde, das andre nur mit der Kochsalzlösung. Wie in der vorigen Versuchsreihe wurden beide Säckchen getrennt, diesmal in physiologische NaCl-Lösung eingelegt und ihre Gewichtszunahme nach 18 Std festgestellt, da nach 2 Std bei den *Tonephin*-Säckchen noch keine deutliche Zunahme zu konstatieren war. — Die Unterschiede zwischen den Kategorien waren gering und ließen sich *nicht* statistisch sichern. Damit bestätigt sich auch an der isolierten Froschhaut, was unter anderen HELLER[3]) und BARKER JØRGENSEN[4]) am lebenden Tier feststellten: daß der „Hauteffekt" des Säuger-HHL-Extraktes sehr schwach ist, was HELLER u. a. zu der Annahme eines anuren-eigenen „water balance principle" führte. — Stärkere *Tonephin*-Dosen schädigen die isolierte Froschhaut sichtlich und setzen die Permeabilität der Säckchen deutlich herab. Stets trat bei den *Tonephin*-Versuchen eine intensive, langanhaltende Verdunkelung (10 bis 12 Std) der so behandelten Hautsäckchen ein, was auf Hypophysen-Zwischenlappen-Gehalt des Präparats weist und die Ergebnisse GIERSBERGS[7]), der eine Direktwirkung des Melanophorenhormons der Hypophyse auf die Froschhaut fand, bestätigt. — Die Versuche haben gezeigt — will man nicht andern Hirnteilen als dem Diencephalon + Neurohypophyse permeabilitätsverändernde Prinzipien zuschreiben (was nach den Untersuchungen von BARGMANN und Mitarbeitern[8]) ausgeschlossen sein dürfte) —, daß ein Wirkstoff des diencephal-hypophysären Systems die Durchlässigkeit auch der *isolierten* Froschhaut erhöht, daß weder das intakte Zentralnervensystem noch die Hypophyse selbst notwendig dabei sein müssen, um eine solche Permeabilitätssteigerung hervorzurufen.

Zoologisches Institut der Universität Mainz.

RUDOLF BRAUN.

Eingegangen am 9. April 1952.

[1]) JUNGMANN, P., u. H. BERNHARDT: Z. klin. Med. **99**, 84 (1924).
[2]) JONES, E. M., and F. R. STEGGERDA: Amer. J. Physiol. **112**, 397 (1935).
[3]) HELLER, H.: J. of Physiol. **100**, No 2 (1941).
[4]) JØRGENSEN, C. BARKER: Acta physiol. scand. (Stockh.) **22**, Suppl. 78 (1950).
[5]) NOVELLI: Rev. Soc. argent. Biol. **12**, 163 (1936).
[6]) EWER, R. F.: J. of Exper. Biol. **27**, 1, 40 (1950).
[7]) GIERSBERG, H.: Schriftliche Mitteilung 1951.
[8]) BARGMANN, W., W. HILD, R. ORTMANN u. TH. H. SCHIEBLER: Acta neurovegetativa (Wien) **1**, 233 (1950).

Beeinflussung des Carotingehaltes der Pflanzen durch Mineraldüngung.

Vorläufige Mitteilung.

Die bisher von uns diesbezüglich durchgeführten Untersuchungen beschäftigten sich vordringlich mit dem Studium des Provitamin A(Carotin)-Gehaltes verschiedener Feldfutter- und Gemüsepflanzen unter dem Einfluß variierter Düngung der drei Hauptnährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kalium.

Bei der Bestimmung des Carotins bedienten wir uns des chemischen Untersuchungsverfahrens, wobei die Analysentechnik so durchgeführt wurde, daß nach Möglichkeit von vornherein alle Fehlerquellen ausgeschaltet und Verluste des sehr empfindlichen Carotinpigmentes durch oxydative und photochemische Einwirkungen vermieden wurden. Es muß erwähnt werden, daß viele Untersuchungsergebnisse anderer Autoren, die in ihrer Analysentechnik nur eine Phasentrennung der extrahierten Gesamtfarbstoffe durchführten, ohne eine Fraktionierung der provitamin A-wirksamen Carotinoide auf chromatographischem Wege vorzunehmen, nur Relativwerte darstellen, da die kolorimetrische Bestimmung dieses sog. „Gelbextraktes" noch eine Reihe nichtcarotinoider Pigmente miterfaßt, wie von uns durchgeführte vergleichende Untersuchungen es bewiesen. Anspruch auf Genauigkeit und Erlangung von Absolutwerten des Carotingehaltes kann deshalb nur eine Methode erheben, die eine sorgfältige chromatographische Trennung der provitamin A-wirksamen Carotinoide von den in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr nahestehenden nichtcarotinoiden Pigmenten vornimmt. Diesen berechtigten Bedenken wurde in unseren Untersuchungen sorgfältig Rechnung getragen.

Es wurde die in einigen Details modifizierte und verbesserte Methode von A. FUJITA und Mitarbeitern[1]) angewandt. Sie gestattet eine einwandfreie quantitative Erfassung sämtlicher provitamin A-wirksamen Carotinoide.

Das sofort nach der Ernte zur Analyse gebrachte Pflanzenmaterial wurde mit Methanol und Petroläther vollständig extrahiert und der nach vorangegangener Phasentrennung in die hypo- und epiphasischen Farbstoffkomponenten vorgereinigte, mit Na_2SO_4 anh. entwässerte und unter Kohlensäuredurchleitung im Vakuum eingeengte Farbstoffextrakt anschließend an selbst hergestelltem Calciumhydroyyd als Adsorbens chromatographiert. Calciumhydroxyd gestattet eine einwandfreie und quantitative Fraktionierung der verschiedenen Carotinisomeren und weist bei luftdichter Lagerung konstante Adsorptionseigenschaften auf. Das Carotin wurde nach dem Entwickeln des Chromatogramms mit einem Gemisch von 1 bis 2% Aceton enthaltendem Petroläther eluiert das sich als spezifisches Eluierungsmittel erwies.

Es wird für unbedingt erforderlich gehalten, daß bei Pflanzen mit einem relativ hohen α-Carotingehalt eine Fraktionierung der beiden in ihrer Vitamin A-Wirksamkeit stark unterschiedlichen Carotinisomeren α- und β-Carotin vorgenommen wird, um Fehlschlüsse hinsichtlich der physiologischen Vitamin A-Aktivität der betreffenden Futter- oder Nahrungsmittel zu vermeiden. So konnte bei Möhren (Kieler rote) der α-Carotingehalt zu 35 bis 38% des Gesamtcarotins ermittelt werden, was infolge der nur halb so großen Vitamin A-Wirksamkeit des α-Carotins im Verhältnis zum β-Carotin von großer ernährungsphysiologischer Bedeutung ist.

Die kolorimetrische Bestimmung der nach der chromatographischen Adsorption an Calciumhydroxyd erhaltenen Eluate wurde im Wechsellicht-Photometer „WEPHO" von Zeiß unter Vorschaltung des Filters S 45 vorgenommen. Auf Grund durchgeführter Vergleichsmessungen mit verschiedenen Farbfiltern muß das Filter S 45 als das beste für die Messung von Carotinlösungen angesehen werden, weil seine wirksame Maximaldurchlässigkeit mit der Maximalabsorption des Carotins zusammenfällt, und weil die Absorptionskurve sich bei nahe gleichartig zu beiden Seiten dieses Maximums innerhalb der wirksamen Filterbreite verteilt. Wir fanden an Carotinlösungen abgestufter Konzentration eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem LAMBERT-BEERschen Gesetz, Für den prozentischen Extinktionskoeffizienten E 1%/cm bei Filter S 45 wurde in eigenen Untersuchungen der Mittelwert E 1%/cm = 2466 gefunden, der eine gute Übereinstimmung mit den Werten von SVANHOF = 2470, LUND = 2474 und VASTAGH = 2454 aufweist.

Eine Prüfung des Spektrums der bei den Untersuchungen nach der Chromatographie erhaltenen Eluate im Gittermeßspektroskop von LÖWE-SCHUMM unter Verwendung eines Kupferoxydammoniakfilters ergab jeweils die typischen Absorptionsbanden der beiden Carotinfarbstoffe. Auf die Reinheit der Eluate konnte somit geschlossen werden.

Hinsichtlich der Versuchsanstellung ist mitzuteilen, daß die Düngungsversuche in MITSCHERLICH-Vegetationsgefäßen in Sandkultur durchgeführt wurden, um die Nährstoffzufuhr völlig in der Hand zu haben und auch abnorme Ernährungsbedingungen einhalten zu können, die sich im Freiland nicht

verwirklichen lassen. Bei Einhaltung gleicher Umweltbedingungen wurde lediglich der Faktor Düngung variiert.

Aus den bisherigen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß der Carotingehalt in Abhängigkeit von der Düngung großen Schwankungen unterliegt und die Zufuhr von Stickstoff, Phosphorsäure und Kalium bei Einhaltung harmonischer Nährstoffverhältnisse einen durchaus positiven Einfluß auf den Carotingehalt ausübt. Es konnte hierbei festgestellt werden, daß vor allem ein reichliches Stickstoffangebot auch über das Ertragsoptimum hinaus den Carotingehalt der untersuchten Pflanzen deutlich zu steigern vermag. Was die Phosphor- und Kaliumwirkung anbelangt, so wurde gefunden, daß man, ausgehend von einseitiger Mangeldüngung (NP bzw. NK), bei Herstellung günstiger Nährstoffverhältnisse durch gesteigerte Phosphor- bzw. Kaliumgaben bis zu einem bestimmten Optimum, das meistens mit dem Ertragsoptimum zusammenfällt, eine eindeutige Erhöhung der Carotinwerte erzielt, der Carotingehalt aber bei relativem Überangebot von P und K *keine* deutliche Tendenz zur Erniedrigung zeigt, sondern vielmehr eine angenäherte Konstanz aufweist. Bei Möhren vermochten sogar auch Phosphorgaben über das Ertragsoptimum hinaus noch eine deutliche Steigerung der Provitamin A-Produktion hervorzurufen.

Die Untersuchungen werden weiter fortgeführt; eine quantitative Bestimmungsmethode des Kryptoxantingehaltes im gelben Mais ist in Vorbereitung. Eine ausführliche Darstellung der Methodik und der Einzelergebnisse unserer Arbeiten erfolgt später an anderer Stelle.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen.

K. Scharrer und R. Bürke.

Eingegangen am 12. April 1952.

[1]) Fujita, A., T. Narita u. M. Ajisaka: Biochem. Z. **308**, 420 (1941).

Die asymbiontische Stickstoffbindung durch Rhizobium leguminosarum (Pisum) auf Blutnährböden[1]).

Sowohl die Versuchsergebnisse von Virtanen[2]) als auch die in vorangegangenen Mitteilungen veröffentlichten eigenen Untersuchungen[3]) sprechen dafür, daß 1. dem Hämoglobinfarbstoff der Knöllchen die Funktion eines Redox-Katalysators bei der Stickstoffbindung zukommt und daß 2. die

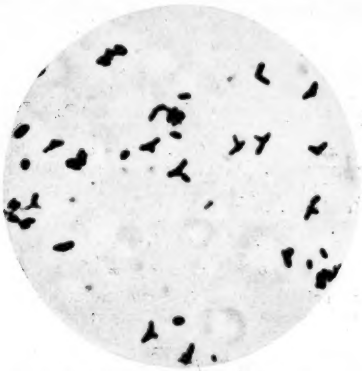

Fig. 1. 7 Tage alte Kulturen von *Rhizobium leguminosarum* Stamm B_3 auf Blut-Möhrenagar. Phasenkontrast 1000mal.

Symbionten der Erbse erst nach ihrer Umwandlung von Stäbchen zu Bakteroiden Stickstoff zu assimilieren vermögen. Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurden Nährböden bereitet, auf denen Stämme von *Rhizobium leguminosarum* vorwiegend in Form von Bakteroiden wachsen und molekularen Stickstoff assimilieren. Das Kulturmedium besteht aus Möhrenagar, dem 15% Menschenblut, das frisch aus der Armvene entnommen ist, bei 40° zugemischt wird. 5 Bakterienstämme wurden überprüft: H_6, H_{VIII} und H_{43} aus Helsinki[4]), B_3 und B_4 eigener Kultur.

Das Wachstum aller 5 Stämme auf Blut-Möhrenagar ist sehr gut; nach 5 Tagen besteht die B_3-Kultur fast nur aus Bakteroiden (Fig. 1), von den anderen Stämmen bildet lediglich H_6 eine erhebliche Anzahl verzweigter Zellen aus. Die B_3-Bakteroide besitzen die Fähigkeit zu lebhafter Bewegung, müssen also begeißelt sein, die H_6-Bakteroide sind unbeweglich.

Die B_3-Kulturen binden auf rund 20 g Nährboden in 10 bis 14 Tagen $0{,}552 \pm 0{,}02$ ‰ Stickstoff (Mittel von 11 Platten), *die H_6-Kulturen $0{,}353 \pm 0{,}03$ ‰* (Mittel von 10 Platten), bezogen auf das Nährbodengewicht.

Die Stickstoffgewinne liegen etwas höher als die von *Azotobakter chroococcum* auf gewöhnlichem Möhrenagar unter sonst gleichen Bedingungen kultiviert.

Wird das frisch entnommene Blut zur Defibrinierung 15 min mit Glasperlen geschüttelt, so bildet H_6 fast nur verzweigte Formen aus (Fig. 2), B_3 dagegen nur sehr wenig.

Der Stickstoffgewinn der H_6-Kulturen beträgt dann schon nach 6 Tagen auf rund 20 g Nährboden $0{,}920 \pm 0{,}02$ ‰, bezogen auf das Nährbodengewicht.

Der Wert der B_3-Kulturen übersteigt dagegen nicht die Fehlergrenze. Die Umstimmung der beiden Stämme hat

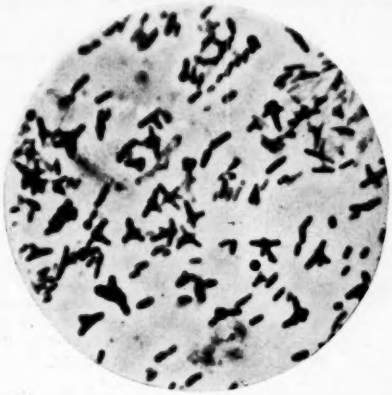

Fig. 2. 4 Tage alte Kulturen von *Rhizobium leguminosarum* Stamm H_6 auf defibriniertem Blut-Möhrenagar. Phasenkontrast 1000mal.

wahrscheinlich ihren Grund in der erhöhten Sauerstoffaufnahme des Blutes beim Schütteln.

Die Stämme B_4, H_{VIII} und H_{43} assimilieren unter den oben angeführten Bedingungen keinen Stickstoff und bilden keine verzweigten Formen aus.

Lettré[5]) konnte bei Fibroblasten die in den Mitochondrien lokalisierten Atmungsfermente durch Viktoriablau blockieren und so die Atmung in Glykolyse umsteuern. Wird unseren Blutnährböden 0,1 mg/cm³ Viktoriablau zugemischt, so wachsen alle 5 *Rhizobium*-Stämme auf diesem Kulturmedium zwar sehr gut, binden aber keinen Stickstoff und wachsen in Form stark lichtbrechender Stäbchen. Ob Bakterien Mitochondrien besitzen, ist ungeklärt, jedenfalls scheinen Äquivalente vorhanden zu sein, an die das Viktoriablau angreift. Die Untersuchungen über das katalytische System der Stickstoffassimilation bei *Rhizobium leguminosarum* werden insbesondere unter Erprobung anorganischer Fermentmodelle fortgesetzt.

Botanisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

Wolfram Heumann.

Eingegangen am 8. April 1952.

[1]) Die Untersuchungen über den gesamten Fragenkomplex der Leguminosensymbiose werden auf Anregung von Herrn Professor Dr.Dr. h. c. G. Gassner durchgeführt, dem ich hierfür meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

[2]) Virtanen, A.: Biol. Rev. **22**, 239 (1947).

[3]) Heumann, W.: Naturwiss. **39**, 3, 66 (1952).

[4]) Herrn Professor Dr. A. Virtanen danke ich ergebenst für die Übersendung der Kulturen.

[5]) Lettré, H.: Naturwiss. **38**, 490 (1951).

Beweise für die Conway-Theorie der Muskelpermeabilität.

Im Jahre 1941 erweiterte Conway[1]) die noch unbefriedigenden Auffassungen[2]) über die Ionendurchlässigkeit der Muskelfasern dahingehend, daß außer den Kationen auch die einfachen anorganischen Anionen, besonders also das Chlor, permeieren sollten. Beiden Anschauungen ist gemeinsam, daß Na in der Ruhe nicht permeiert und freies Phosphat am einfachen Austausch nicht wesentlich beteiligt ist. Bei Gültigkeit der Conway-Theorie muß sich ein Donnangleichgewicht einstellen:

$$Cl_i \cdot K_i = Cl_a \cdot K_a. \qquad (1)$$

Den Beweis erbrachte CONWAY an ausgeschnittenen Froschsartorien, welche in Ringerlösung mit gesteigertem KCl-Gehalt suspendiert waren. Der Parallelismus von Cl- und K-Zunahme bewies eine Aufnahme von KCl in den Muskel. Aber diese Aufnahme wurde erstens in unphysiologisch hohen K-Konzentrationen untersucht, und zweitens waren die Muskeln in ihrem Ionenverteilungsverhalten schwer gestört, denn die Gleichgewichtskonzentration, welche dem Binnenkalium (126 mmol/L = 490 mg-%, bezogen auf das Faserwasser) gegenübersteht, betrug statt physiologischerweise 10 mg-% (2,5 mmol/L) unter seinen Versuchsbedingungen etwa 130 mg-% (etwa 33 mmol/L).

Wir durchströmten in bekannter schonender Weise die unteren Extremitäten von der Bauchaorta aus und fanden unter genauer Beachtung der Kaliummengen, welche in dem gesondert bestimmten Gewebespatium um die Muskelfasern vorhanden sind, folgendes:

1. Der Cl-Gehalt der Lösung wird vermindert, eventuell auf Null; als osmotischer Ersatz wird Na_2SO_4 in isotonischer Konzentration benutzt. SO_4^{--} permeieren nicht. Bei Verminderung des Cl auf 0 und Verwendung von Schwellenkonzentrationen an K kommt nur soviel K aus der Faser heraus, wie als Cl in ihr vorhanden ist. Sie wird Cl-frei und verliert das Cl im Übertritt mit K. Da die Faser nur wenig Cl enthält, ist die so heraustretende Menge KCl gering.

2. Wird statt SO_4^{--} das wie Cl^- permeierende NO_3^- benutzt, dann tritt kein K aus, denn das NO_3^- kann Cl^- ersetzen und sich im gleichen Verhältnis auf Faser und Spatium verteilen. Hier tritt nur Anionentausch ein.

3. Wird K in physiologisch zulässigen Grenzen gesteigert, dann tritt es in die Faser über. Das Ausmaß dieses Überganges hängt vom Cl-Gehalt der Durchströmungslösung ab; es geht ihm annähernd proportional: aus 40 mg-% K wird z.B. mit 120 mg-% Cl halb soviel K aufgenommen wie mit 240 mg-% Cl. Nitrat bewirkt in Cl-freier Lösung quantitativ das gleiche wie Cl.

4. Steigert man K auf das vierfache der Normalschwelle, also auf 40 mg-%, und setzt gleichzeitig Cl auf den vierten Teil des Normalgehaltes (65 mg-%) herab, dann behält das Produkt $Cl_a \cdot K_a$ den gleichen Wert. Der Muskel ist nun wieder im Gleichgewicht. Dementsprechend findet jetzt kein K-Übergang auf die Faser statt.

Diese quantitative Abhängigkeit der K-Bewegungen vom Gehalt der Lösung an diffusiblen Anionen beweist das Vorliegen einer entsprechenden Donnanverteilung zwischen K und jenen Ionen auch unter physiologischen Umständen. Alle diese Eingriffe sind reversibel; d.h. nach Zurückschalten auf Lösungen mit Normalzusammensetzung wird auch wieder die Normal-K-Schwelle gefunden.

Institut für Physiologische Chemie, Kiel.

H. KÜSEL und H. NETTER.

Eingegangen am 5. April 1952.

[1]) BOYLE, P. J., u. E. J. CONWAY: J. Physiology **100**, 1 (1941).
[2]) Darstellung der Theorie von A. MOND und G. NETTER bei W. O. FENN: Physiologic. Rev. **16**, 450 (1936).

Zur Theorie der K-Schwelle und zur Ionen-Aktivität im Zellinnern.

Mit der in der vorstehenden Mitteilung benutzten Methode werden die Schenkel eines guten Froschpräparates mit geeigneter Salzlösung durchströmt, in welcher der K-Gehalt bei unveränderter Cl-Konzentration erhöht wird. Die Versuche ergeben eine lineare Abhängigkeit des in die Faser aufgenommenen K von dem K-Gehalt der Lösung. Es ist leicht abzuleiten, daß dieser Befund nicht ohne weitere Zusatzannahmen mit der Vorstellung einer anionenimpermeablen Membran (MOND und NETTER) vereinbar ist. An ihr kommt nur ein Austausch von K^+ gegen H^+ Ionen in Frage. Durch ihre Erschöpfung würde der Prozeß bald zum Stillstand kommen; auch die Berücksichtigung der Pufferung kann keine Formulierung schaffen, die die Abhängigkeit der Aufnahme vom K-Gehalt der Lösung deutet. Nur eine entsprechend abgestufte aktive Säurebildung im Innern könnte letztere formal erklären. Jene ist aber nicht in ausreichendem Maße nachweisbar (NETTER). Dagegen fügt sich die CONWAY-Vorstellung ohne weiteres dem oben genannten Befund.

Es sei: ΔK_a die Steigerung des K in der Lösung (z.B. in mäqu./L) und ΔK_i der Zuwachs an Faserkalium in gleichem Maßstab, dann ist: $a = \Delta K_i / \Delta K_a$ die Neigung der Geraden, welche die Punkte der Aufnahme- und Angebotskoordinaten verbindet. Da nur KCl-Übertritt in Frage kommt, kann die Änderung an Cl_i der an K_i gleichgesetzt werden: $\Delta Cl_i = a \cdot \Delta K_a$. Seien Cl_s und K_s die äußeren Schwellenwerte und K_m und Cl_m die Muskelbinnenwerte und werde für die Verhältnisse im Muskel unter physiologischen Bedingungen die Änderung von K_m und Cl_s vernachlässigt, dann erhält man als Ausdruck des *Donnan*gleichgewichtes:

$$K_m \cdot (Cl_m + a \cdot \Delta K_a) = (K_s + \Delta K_a) \cdot Cl_s .$$

Die Vernachlässigung ist deswegen gestattet, weil die entstehende Änderung gegenüber den Werten K_m und Cl_s sehr gering gehalten wird. Das ist wiederum möglich, da wegen

$$K_m \cong 70 \cdot K_s$$

große relative Änderungen von K_s (100 bis 200%) nur sehr kleine relative Änderungen von K_m ergeben (1,5 bis 3,0%).

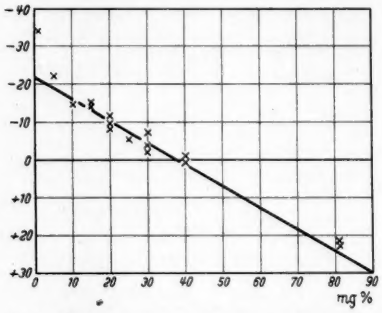

Fig. 1. Abhängigkeit der K-Veränderung der Faser (angegeben in mg/100 cm³ Faserwasser) vom K der Außenflüssigkeit (angegeben in mg-%).

Dieser Ansatz kann nun mit einem konstanten Wert von a erfüllt werden. Er ergibt sich zu:

$$a = \frac{\Delta K_i}{\Delta K_a} = \frac{Cl_s}{K_m} = \frac{K_s}{Cl_m} .$$

Die Neigung wurde durch flammenphotometrische K-Analysen in der Suspensionsflüssigkeit von Sartorien bestimmt. Die Schwellen für das Gleichgewichtskalium lagen bei besonderer Technik in der Kälte nahe dem physiologischen Wert. Die Ordinatenwerte der Kurve (Fig. 1) sind auf mäqu./L Faserwasser umgerechnet. Aus Cl_s und a ergibt sich für K_m 74,7:0,57 = 131 mäqu./L. Dieser Wert liegt nahe dem analytisch gefundenen. Setzt man

$$\frac{f_i \cdot \Delta K_i}{f_a \cdot \Delta K_a} = \frac{f_a \cdot Cl_s}{f_i \cdot K_m} ,$$

so läßt sich bei bekanntem f_a der Aktivitätsfaktor für das Kalium des Muskelinnern abschätzen zu:

$$f_i = \sqrt{\frac{f_a^2 \cdot Cl_s}{a \cdot K_m}} .$$

Nimmt man für $f_a = 0{,}72$, so würde zur abgebildeten Kurve (Fig. 1) ein f_i von 0,735 gehören; würden 6% des Faserwassers als nichtlösend angesehen, dann erhält man $f_i = 0{,}69$. Obwohl die Rolle des HCO_3^- bei den Überlegungen noch nicht ausreichend berücksichtigt wurde, muß doch schon nach diesen Befunden gefolgert werden, daß das K im Zellinnern nur zu einem unmerklichen Bruchteil inaktiv oder undissoziiert vorliegen könnte. Diese Schlüsse wurden lediglich aus der aufgenommenen K-Menge auf Grund des Donnangleichgewichtes gezogen.

Literaturangaben siehe vorangegangene Mitteilung.

Institut für Physiologische Chemie, Kiel.

G. LUKOWSKY und H. NETTER.

Eingegangen am 5. April 1952.

Verantwortlich für den Textteil: Prof. Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.

LANDOLT-BÖRNSTEIN

Zahlenwerte und Funktionen

aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik

Sechste Auflage. In Gemeinschaft mit **J. Bartels, P. ten Bruggencate, K. H. Hellwege, Kl. Schäfer, E. Schmidt** und unter vorbereitender Mitwirkung von **J. D'Ans, G. Joos, W. A. Roth †** herausgegeben von **Arnold Eucken †**. In vier Bänden.

Erster Band: **Atom- und Molekularphysik.** In 5 Teilen:

1. Teil: **Atome und Ionen.** Mit 248 Abbildungen. XII, 441 Seiten. 1950.
In Mosleskin gebunden DM 126.—

Inhaltsübersicht: **Zum Gebrauch der Tabellen.** Abkürzungsverzeichnis der wichtigsten Zeitschriften. Anordnung der Verbindungen. Das periodische System der Elemente. Maßsysteme. Beziehung zwischen Energie, Geschwindigkeit und de Broglie-Wellenlänge bei Elektronen, Protonen, Deuteronen und α-Teilchen. — **Grundkonstanten der Physik.** — **Atome und Ionen:** Atomspektren: Wellenlängennormalen. Terme und wichtigste Spektrallinien. Ionisierungs-Spannungen und Elektronenaffinitäten. Röntgenspektren, Energieterme und wichtigste Spektrallinien. Zeeman-Effekt. Stark-Effekt. Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien. Oszillatorenstärken und Lebensdauer angeregter Zustände von Atomen, Atomionen und Molekeln. — Sonstige unmittelbare Eigenschaften der Elektronenhülle von Atomen und Ionen (in einigen Tabellen auch von Molekeln): Elektronenverteilung in Atomen und Ionen nach Hartree. Streuung von Röntgenstrahlen. Absorption von Röntgenstrahlen. Querschnitte von Atomen, Ionen und Molekeln. Magnetische Momente von Atomen und Atomionen. Diamagnetische Polarisierbarkeit von Atomen und Ionen (auch komplexe Anionen). Molekularrefraktion und elektrische Polarisierbarkeit von Atomen und Ionen (auch Molekelionen). Faraday-Effekt von Atomen, Ionen und Molekeln. Anhang.

2. Teil: **Molekeln I (Kerngerüst).** Mit 460 Abbildungen. VIII, 571 Seiten. 1951.
In Moleskin gebunden DM 168.—

Inhaltsübersicht: **Molekeln, Molekel-Ionen, Radikale; Kerngerüst** (geometrische und dynamische Eigenschaften). Atomabstände und Strukturen (bestimmt durch Elektronenbeugung). Valenz-Energien chemischer Bindungen. Trennungs-Energien chemischer Bindungen. Dissoziations-Energien zweiatomiger Molekeln; Trennungs-Energien chemischer Bindungen in mehratomigen Molekeln. Schwingungen und Rotationen der Molekeln. Übersicht und Gebrauchsanweisung; Substanzenverzeichnis; Literaturverzeichnis; Symmetrie der Molekeln und Eigenschwingungen; Eigenschwingungen (auch Trägheitsmomente) einfacher Molekeln aus Raman- und Ultrarotspektren; Ultrarote Rotations- und Schwingungsspektren der einfachsten Molekeln, Ultrarotspektren weiterer ausgewählter Molekeln; Ramanspektren weiterer ausgewählter Substanzen. Mikrowellenspektren. Die Hemmung der inneren Rotation einiger Molekeln im Gaszustand.

3. Teil: **Molekeln II (Elektronenhülle).** Mit 364 Abbildungen. XI, 724 Seiten. 1951.
In Moleskin gebunden DM 218.—

Inhaltsübersicht: **Molekeln, Molekel-Ionen, Radikale; Elektronenhülle:** Bandenspektren zweiatomiger Molekeln. — Elektronenbandenspektren mehratomiger Molekeln. — Lichtabsorption von Lösungen im Ultraviolett und Sichtbaren. — Ionisierungsenergien von Molekeln. — Optisches Drehungsvermögen von Molekeln. — Elektrische Momente von Molekeln. — Elektrische und optische Polarisierbarkeit von Molekeln. Magnetische Momente von Molekeln. — Diamagnetische Polarisierbarkeit von Molekeln. — Quantenausbeute photochemischer Reaktionen. — Anhänge: Anhang zu Teilband I/1 (Atome und Ionen). — Anhang zu Teilband I/2 (Molekeln I). — Anhang zu Teilband I/3 (Molekeln II).

4. Teil: **Kristalle.** Etwa 320 Seiten. (Erscheint zweite Hälfte 1952)

5. Teil: **Atomkerne und Elementarteilchen.** Mit 471 Abbildungen. VIII, 470 Seiten. 1952.
In Moleskin gebunden DM 148.—

Inhaltsübersicht: **Atomkerne und Elementarteilchen.** Hyperfeinstruktur der Atomterme und Atomlinien. — Die Atomkerne und ihre Eigenschaften. — Natürlich radioaktive Atomarten. — Wechselwirkung von Kernen mit Teilchen und Lichtquanten. — Kosmische Ultrastrahlung.

Zweiter Band: **Makrophysik und Chemie.** Etwa 5 Teile. (In Vorbereitung)

Dritter Band: **Astronomie und Geophysik.** Mit 331 Abbildungen und 8 Nomogrammen. XVIII, 795 Seiten. 1952. In Moleskin gebunden DM 248.—

Inhaltsübersicht: **Astronomie:** Astronomische Instrumente. Orts- und Zeitbestimmung, Astrometrische Konstanten. Die Häufigkeit der Elemente im Kosmos. Das Sonnensystem. Zustandsgrößen und Strahlung der Sterne. Örter und Bewegungen der Sterne. Spezielle Sterntypen. Das Sternsystem. Sternhaufen. Außergalaktische Nebel. — **Geophysik:** Schwerkraft und Erdfigur. Gezeitenkräfte. Minerale und Gesteine. Erdkörper. Magnetismus des Erdkörpers. Ozeanographie. Hydrographie. Meteorologie. Physik der höheren Atmosphäre. Geophysikalische Zeitschriften. Organisation der internationalen Zusammenarbeit in der Geophysik.

Vierter Band: **Technik.** In 4 Teilen. (Der erste Teil erscheint Ende 1952)

Jeder Band und Bandteil ist einzeln käuflich.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Technische Physik in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von **W. Meissner.**

1.—5. Band sind vergriffen.

6. Band: **Hochstromkohlebogen. Physik und Technik einer Hochtemperatur-Bogenentladung**

Von Professor Dr. **Wolfgang Finkelnburg.** Mit 132 Abbildungen. VIII, 221 Seiten. 1948.
DM 22.50; Ganzleinen DM 26.50

Aus den Besprechungen: Der Hochstromkohlebogen, als Quelle höchster bisher erreichter Temperaturen und größter Strahlungsdichte, hat während des Krieges eine sehr rasche und technisch bedeutsame Entwicklung durchlaufen, an der der Verfasser des vorliegenden Buches maßgeblich beteiligt ist. Dieser hat darüber hinaus auch die theoretischen Grundlagen dieser neuartigen Entladungsform nach den verschiedensten Richtungen hin durchforscht und dürfte der beste Kenner auf diesem Gebiete sein; es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß er in dieser Monographie seinen Erfahrungsschatz sowie eine vollständige Übersicht sämtlicher bisherigen Ergebnisse als Grundlage für die weitere Forschung zur Verfügung gestellt hat . . . *„Zeitschrift für Naturforschung"*

7. Band: **Grundlagen der Höchstfrequenztechnik**

Von Dr.-Ing. **F. W. Gundlach,** Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt, Direktor des Instituts für Fernmeldetechnische Geräte und Anlagen. Mit 189 Abbildungen. VIII, 499 Seiten. 1950.
DM 48.—; Ganzleinen DM 52.—

Aus den Besprechungen: Hier ist ein für die deutschen Hochfrequenztechniker sehr wichtiges Werk erschienen. Es stellt keine erste Einführung in die Hochfrequenztechnik dar, sondern gibt eine eingehende, wissenschaftlich exakte Darstellung der grundsätzlichen Erscheinungen. Der erste Abschnitt bringt auf etwa 200 Seiten die Theorie der Elektronenröhre unter Berücksichtigung der Elektronenträgheit, also Laufzeiteffekte bei Dioden, Trioden und Mehrgitterröhren, Schwingungserzeugung durch Geschwindigkeitssteuerung, Magnetfeldröhren und Rauscherscheinungen. Dieser Abschnitt ist besonders bemerkenswert, da über dieses wichtige Thema bisher in deutscher Sprache nichts Nennenswertes und nichts Gleichwertiges geschrieben wurde. Hier kann der Verfasser auch in großem Umfang auf eigene Arbeiten zurückgreifen. Weitere etwa 200 Seiten behandeln das Problem der elektromagnetischen Wellen in drei Abschnitten, Wellen auf gewöhnlichen Leitungen, in Hohlleitern und Kugelwellen (Antennenstrahlung). Kleinere Abschnitte behandeln Stromverdrängung, dielektrische Verluste und eine zweckmäßige Vierpoltheorie der Höchstfrequenztechnik. Es werden vom Leser gewisse mathematische Vorkenntnisse verlangt, wie sie etwa ein Student in höheren Semestern hat. Das Buch bedarf eingehender Mitarbeit des Lesers, ist aber so ausführlich gehalten, daß auch schwierige Probleme verständlich bleiben. Der Inhalt lohnt die aufgewandte Mühe. *„Fernmeldetechnische Zeitschrift"*

8. Band: **Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom**

Von Dr.-Ing. **Helmuth Hausen,** o. Professor an der Technischen Hochschule Hannover. Mit 230 Textabbildungen. XII, 464 Seiten. 1950. DM 69.—; Ganzleinen DM 73.—

Aus den Besprechungen: Die zahlreichen neueren Forschungsergebnisse auf dem Gebiete des Wärmeüberganges und deren vielgestaltige Darstellungsweise lassen eine zusammenfassende und einheitliche Darstellung wünschenswert erscheinen. Dies ist in der vorliegenden ausgezeichneten Arbeit vorzüglich geglückt. Neben einer streng physikalischen Behandlung der Theorien in einer klaren und verständlichen Ausdrucksweise sind auch gerade die praktische Anwendung und die technischen Ausführungsformen eingehend behandelt, so daß das Buch nicht nur für Forschung und Lehre, sondern auch für die Praxis wertvoll ist. Die angestrebte gleichmäßige Berücksichtigung aller Anwendungsgebiete der Wärmeaustauscher ist in ausreichendem Maße erreicht. Der aus wirtschaftlichen Gründen beim Wärmeübergang nicht zu vernachlässigende Druckverlust in den Wärmeaustauschern ist erschöpfend behandelt. Die ausführliche Behandlung der Regeneratoren und die zahlreichen Literaturhinweise sind zu begrüßen. Druck und Papier entsprechen der altgewohnten Ausführung des Verlages. *„Chemische Technik"*

9. Band: **Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung**

Von Dr. **Rudolf Jaeckel,** apl. Professor der Physik an der Universität Bonn, und Leiter der Hochvakuumabteilung der Firma E. Leybold's Nachf., Köln-Bayental. Unter Mitarbeit von Dr. Helmut Schwarz und Dr. Elisabeth Schüller. Mit 301 Textabbildungen. X, 302 Seiten. 1950. DM 39.60; Ganzleinen DM 43.60

Aus den Besprechungen: . . . Das Studium des Buches vermittelt den Eindruck, daß die Fortschritte der Vakuumtechnik in den beiden letzten Jahrzehnten weniger prinzipieller Art sind, als in einer Durchbildung aller Details bestehen. Insofern müssen wir dem Autor für eine ungeheure Kleinarbeit dankbar sein, die nicht nur in der Sammlung und Verarbeitung zahlloser Einzelabhandlungen, sondern auch Ergänzung von Lücken durch eigene Versuche besteht. Wegen der zentralen Bedeutung der Vakuumtechnik wird dieses Buch daher ein unentbehrlicher Wegweiser sein für weite Kreise der Physik, Chemie, Technologie, Ingenieurwissenschaften, Biologie und Pharmazie . . . *„Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie"*

10. Band: **Die elektromagnetische Schirmung in der Fernmelde- und Hochfrequenztechnik**

Von Dr. phil. **Heinrich Kaden,** Ober-Ing. der Siemens & Halske A.-G. Mit 145 Textabbildungen. VIII, 274 Seiten. 1950. DM 38.—; Ganzleinen DM 42.—

Aus den Besprechungen: Das vorliegende Buch behandelt in sehr guter Vollständigkeit alle Fragen der elektromagnetischen Schirmung, die in der Fernmeldetechnik und in der Hochfrequenztechnik auftreten. Eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes war bisher nicht vorhanden, so daß zur Bearbeitung eines bestimmten Problems oft erhebliche Sucharbeit in der Literatur notwendig war. Diese Lücke füllt das Buch in bester Weise aus; es wird damit dem Spezialisten eine wertvolle Hilfe sein, noch mehr aber dem Physiker, der nur gelegentlich in seiner Arbeit auf Schirmungsprobleme stößt, die er ohne langes Literaturstudium lösen will. Es enthält außerdem eine ganze Reihe von bisher unveröffentlichten Ergebnissen, so daß es über eine bloße Zusammenfassung noch wesentlich hinausgeht. Die Anordnung des Stoffes nach steigender Schwierigkeit der Probleme erleichtert die Einarbeitung in die Materie für den Lernenden; die übersichtliche Einteilung ermöglicht leichtes Zurechtfinden, wenn es sich um die Bearbeitung eines bestimmten Teilproblems handelt . . . .
. . . Das Buch, das sich auch durch sauberen Druck und reiche Ausstattung mit Skizzen, Diagrammen und Tabellen auszeichnet, kann allen Interessenten sehr empfohlen werden. *„Die Naturwissenschaften"*

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN / MÜNCHEN

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.